Aus dem Chemischen Institut der Tierärztlichen Hochschule zu Berlin.
Direktor: Professor Dr. G. Schroeter.

Über die Gewinnung von o-Phenolbuttersäure aus Tetralon und über Umwandlungsprodukte der o-Phenolbuttersäure

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
genehmigt von der Philosophischen Fakultät
der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

vorgelegt von

Willy Pragst
aus Berlin

Tag der mündlichen Prüfung: 15. November 1934
Tag der Promotion: 8. Februar 1935

Jena 1934

Universitäts-Buchdruckerei G. Neuenhahn, G.m.b.H., Jena

135

Referenten: Prof. Dr. Schlenk
Prof. Dr. Bodenstein

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meiner lieben Frau

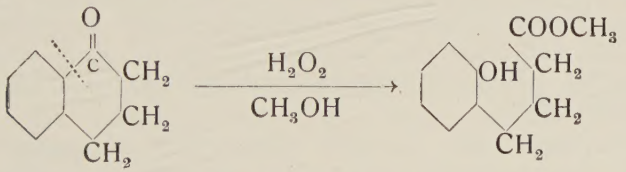
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550822_0233

Theoretischer Teil.

Nachdem auf Grund der Arbeiten *G. Schroeters* [1]), seiner Schüler und Mitarbeiter das Tetralin ein wohlfeiler Ausgangsstoff geworden ist, dessen Preis geringer ist als der des Benzols, ist die Zahl der Umformungen dieses interessanten Körpers eine sehr große geworden. Das bezieht sich auch auf die oxydativen Umwandlungen des Tetralins. Während früher durch Oxydation von Tetralin nur o-Phtalsäure und Phtalonsäure [2]) erhalten wurden, also Produkte, die auch aus Naphthalin entstehen, hat *Schroeter* gezeigt, daß man durch gelinde Oxydation von Tetralin mit Chromsäure [3]), Braunstein usw. und sogar schon mit Luftsauerstoff [4]) bequem 5-Tetralon, im letzteren Falle neben 5-Tetralol bzw. Dialin herstellen kann.

Schroeter hat dann weiter gefunden, daß dieses 5-Tetralon durch Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd-Präparaten, besonders glatt aber mit Persulfat-Schwefelsäure in Methanollösung, zu Estern der o-Phenolbuttersäure aufgespalten wird:



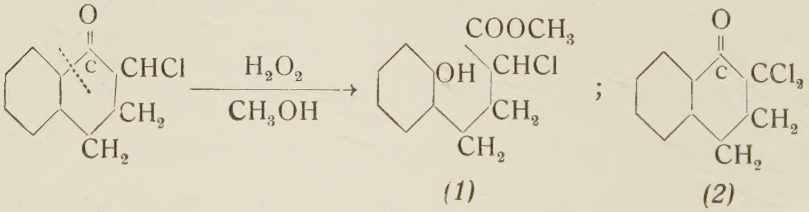
Auf Grundlage dieses Befundes und auf Veranlassung und unter Leitung von Herrn Professor *Schroeter* habe ich es unternommen, die Umwandlungen dieses interessanten neuen Phenolderivates weiter zu erforschen.

Die Spaltung des 5-Tetralons zu o-Phenolbuttersäureestern steht in Beziehung zu der von *A. v. Baeyer* [5]) gefundenen Spaltung von Cyclohexanonen zu ε-Oxyfettsäuren mit Caroscher Säure. Aber

1) G. Schroeter, A. 426, 1—160.
2) J. v. Braun, B. 56, 2332—2343 (1923).
3) DRP. 346948 Ch. Z. (1922), 1141.
4) G. Stier, Dissertation, Berlin (1928).
5) A. v. Baeyer, B. 32, 3619 (1899); ferner A. v. Baeyer u. V. Villiger, B. 32, 3625 (1899).

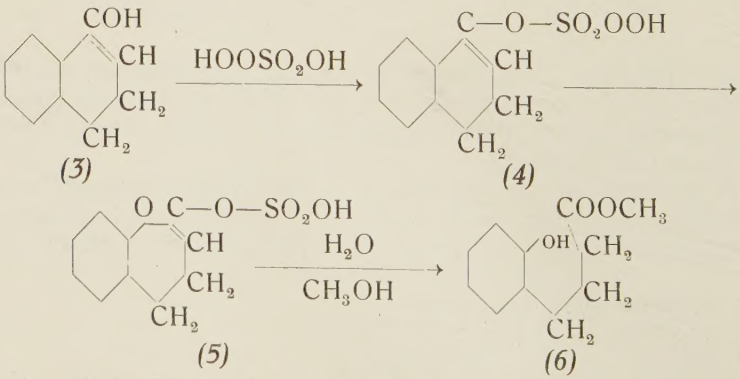
während diese Reaktion nur bei einigen natürlichen Terpenketonen die entsprechenden ε-Oxysäuren in befriedigender Ausbeute liefert, verläuft sie bei den Tetralonen unter geeigneten Bedingungen überall glatt, und der besondere Effekt dieser Reaktion ist eben der, daß man auf diese Weise zu Phenolderivaten mit längeren Seitenketten und mit der diesen Körpern eigentümlichen großen Reaktivität gelangt.

Was den Mechanismus der Reaktion anlangt, so ist dafür folgende Beobachtung wichtig: Während 6-Chlor-5-Tetralon sich mit der gleichen Leichtigkeit wie 5-Tetralon selber zu o-Phenol-α-chlorbuttersäureester *(1)* spalten läßt,



(1) *(2)*

ist 6, 6-Dichlor-5-Tetralon *(2)* dieser Spaltung unzugänglich. Daraus ist zu schließen, daß für die Spaltung ein H-Atom in Nachbarschaft zur Ketongruppe notwendig ist, und es dürfte daraus weiter zu folgern sein, daß eine Enolisierung der Ketogruppe stattfinden muß, um dem Wasserstoffsuperoxydreagenz den Angriffspunkt zu bieten, und daß folgende Zwischenprodukte *(3, 4, 5, 6)* bei Einwirkung von z. B. Sulfopersäure und Methylalkohol auf 5-Tetralon anzunehmen sind:



(3) *(4)* *(5)* *(6)*

Die eigentliche Ringspaltung oder Ringerweiterung wäre demnach darauf zurückzuführen, daß der Sulfopersäureester des „5-Oxy-

dialins“ *(4)* seinen Peroxydsauerstoff zwischen den aromatischen Kern und die Enolestergruppe einschiebt *(5)*, worauf dann unter Einwirkung von Methanol und Wasser die Öffnung des Ringes stattfindet und o-Phenolbuttersäureester *(6)* entsteht. Daß bei dem ganzen, stark exothermen Vorgang Zwischenprodukte auftreten, geht unter anderem daraus hervor, daß bei der schließlichen Aufarbeitung der Reaktionsmischung, behufs Erzielung guter Ausbeuten an o-Phenolbuttersäureester, erforderlich ist, die Schwefelsäure ganz oder doch zum größten Teil zu neutralisieren. Geschieht dies nicht, so erhält man viskose, hochsiedende Nebenprodukte, deren Natur freilich noch nicht erforscht, deren Entstehung aber vermutlich auf Kondensation solcher Zwischenprodukte zurückzuführen ist.

Durch Verseifung des entstandenen Methylesters erhält man die o-Phenolbuttersäure.

Die o-Phenolbuttersäure *(7)* ist ein neues Homologes folgender Reihe von o-Phenolsäuren:

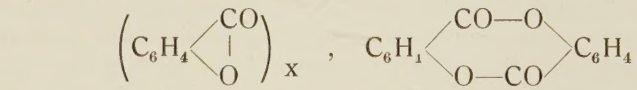
$OH\text{-}C_6H_4\text{-}COOH$	Salicylsäure,
$OH\text{-}C_6H_4\text{-}CH_2\text{-}COOH$	o-Phenolessigsäure,
$OH\text{-}C_6H_4\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH$	o-Phenolpropionsäure,
$OH\text{-}C_6H_4\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH$	o-Phenolbuttersäure *(7)*.

Leicht zugänglich war von diesen Säuren bisher nur die Salicylsäure, die daher bekanntlich in der Farbstoff- und Arzneimittelindustrie weiteste Verwendung und sehr umfangreiche Bearbeitung gefunden hat. Die o-Phenolessigsäure ist schon weit schwerer zu haben: sie wird aus dem Cyanhydrin des Salicylaldehydmethyläthers, $CH_3O\text{-}C_6H_4\text{-}CH\text{-}(OH)\text{-}CN$, durch Verkochen mit Jodwasserstoffsäure [6]) noch leidlich bequem, aber doch verhältnismäßig kostspielig erhalten. Die o-Phenolpropionsäure (Melilotsäure) ist durch Reduktion des Cumarins [7]) oder der o-Cumarsäure [8]) gewonnen worden, aber auch diese Methode ist für Herstellung im größeren Maßstabe wohl zu teuer. Die Umwandlungen dieser beiden letzteren Säuren sind daher auch noch wenig untersucht worden. Leicht und billig ist jedoch, wie schon oben beschrieben, die o-Phenolbuttersäure aus dem preiswerten Tetralon herstellbar.

Um das Verhalten des aus der o-Phenolbuttersäure zunächst hergestellten Phenolbutyrolaktons zu beurteilen, erscheint die Betrachtung der Laktonbildung der oben bezeichneten Reihe von

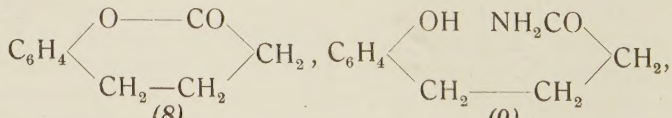
6) S. Czaplicki u. St. v. Kostanecki u. V. Lampe, B. 42, 828 (1909).
7) C. Zwenger, A. Spl. 5, 122; ferner K. Fries u. G. Fickewirth, A. 362, 35.
8) F. Tiemann u. H. Herzfeld, B. 10, 286 (1877).

Phenolbuttersäurehomologen von Interesse: Das monomolekulare Lakton der Salicylsäure ist nicht erhältlich, sondern polymerisiert sich zu Polymolekülen,



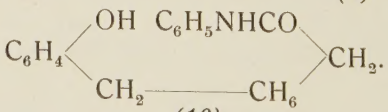
den „Salicyliden", deren Molekulargewichte je nach Art der Bestimmung (kryoskopisch oder ebullioskopisch) wechselnde Werte geben und bei denen Isomerien mit unitären Molekülen von Laktidnatur, wie Salosalicylid [9]) (s. o.), beobachtet worden sind. Die o-Phenolessigsäure [10]) und o-Phenolpropionsäure [11]) geben beim Destillieren Laktone; auffallend ist hierbei jedoch, daß o-Phenolpropiolakton, als δ-Lakton, gegen Hydrolyse nicht widerstandsfähiger ist, als o-Phenolbutyrolakton, ein ε-Lakton. Bei langem Aufbewahren in nicht ganz luftdicht verschlossenen Gefäßen werden jedoch beide Laktone größerenteils in Säure zurückverwandelt.

Das o-Phenolbutyrolakton *(8)* bildet sich gleichfalls schon beim Destillieren der o-Phenol-γ-buttersäure, die jedoch bei der Vakuumdestillation z. T. unverändert mit überdestilliert. Das Destillat läßt sich aber durch Ausschütteln der ätherischen Lösung mit Bicarbonatlösung leicht in Säure und Lakton trennen, da letzteres erst beim Erwärmen mit Natronlauge aufgespalten wird und auch unter Wasser bei Zimmertemperatur nur langsam in Säure übergeht. Das Phenolbutyrolakton zeichnet sich durch einen angenehmen, starken Fruchtgeruch aus. Starke anorganische Säuren, Ammoniak sowie Amine bewirken Spaltung des Phenolbutyrolaktons, letztere unter Bildung der Amide der o-Phenolbuttersäure *(9* und *10)*.



(8)

(9)



(10)

9) Anschütz u. Schroeter, A. 273, 97 (1893); ferner G. Schroeter u. O. Eisleb, A. 367, 163 (1909); G. Schroeter, B. 52, 2224 (1919).

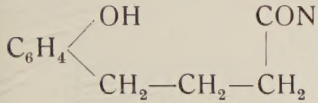
10) Baeyer u. Fritsch, B. 17, 974 (1884); Stoermer, A. 313, 83 (1900).

11) Fittig u. Hochstetter, A. 226, 357 (1884); Zwenger u. Bodenbender, A. 126, 262 (1863); Zwenger, A. Spl. 5, 105 (1867).

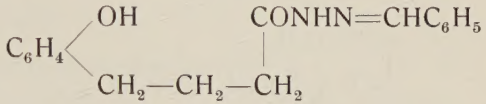
Nächst dem o-Phenolbutyrolakton wurden weitere funktionelle Derivate der o-Phenol-γ-buttersäure hergestellt:

Aus dem Methylester der o-Phenolbuttersäure *(6)*, entweder direkt aus Tetralon oder durch Veresterung der o-Phenolbuttersäure erhalten, stellte ich das o-Phenolbuttersäureamid *(9)* als gut kristallisierte Substanz her, die auch aus dem Ammoniumsalz der Säure durch Druckerhitzung gewonnen werden konnte.

Schon der rohe o-Phenolbuttersäuremethylester, wie er bei der Spaltung des Tetralons (s. o.) unmittelbar entsteht, liefert mit Hydrazin glatt das wohlkristallisierte o-Phenolbuttersäure-hydrazid *(11)*, welches durch ein salzsaures Salz sowie die Benzaldehydkondensationsverbindung *(12)* charakterisiert wurde.

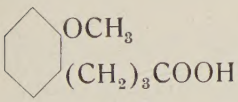


(11)

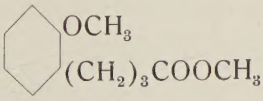


(12)

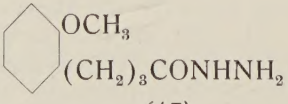
Über die Darstellung des Azides aus dem Hydrazid s. w. u. Weiter wurde durch Methylierung des o-Phenolbuttersäuremethylesters *(6)* mittels Natriummethylates und Dimethylsulfat o-Methoxyphenylbuttersäuremethylester *(14)* und daraus die freie o-Methoxyphenylbuttersäure *(13)* hergestellt. Der o-Methoxyphenylbuttersäuremethylester *(14)* wurde in das betreffende Hydrazid überführt. Dieses o-Methoxyphenylbuttersäurehydrazid selbst *(15)* kristallisiert nicht, wohl aber sein Chlorhydrat. Aus diesem letzteren wurde zur Charakterisierung das o-Methoxyphenylbuttersäurebenzylidenhydrazon *(16)* dargestellt.



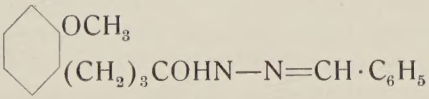
(13)



(14)



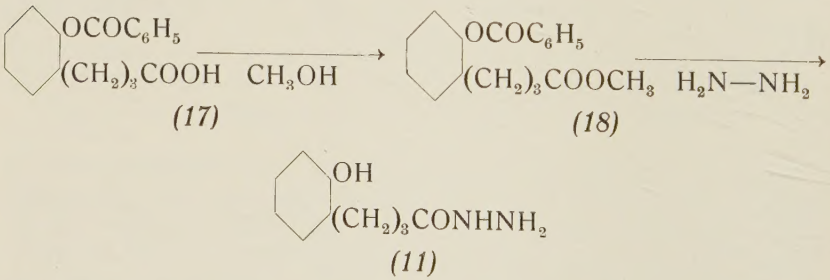
(15)



(16)

Die Acetylierung der o-Phenolbuttersäure mit Essigsäureanhydrid verläuft nicht in einer Richtung, indem auch teilweise Laktonisie-

rung einzutreten scheint; glatt aber war die Benzoylierung durchzuführen: Durch Umsetzen der alkalischen Lösung der o-Phenolbuttersäure mit Benzoylchlorid wurde die o-Benzoxyphenylbuttersäure *(17)* als gut kristallisierende Substanz erhalten. Die o-Benzoxyphenylbuttersäure ließ sich mit Methylalkohol in der üblichen Weise verestern. Den Methylester dieser Säure *(18)* habe ich aber auch aus dem Silbersalz der o-Benzoxyphenylbuttersäure mit Methylbromid bereitet, was mir wegen seines merkwürdigen Verhaltens gegen Hydrazinhydrat wünschenswert erschien. Der Versuch nämlich, den Methylester der o-Benzoxyphenylbuttersäure mit Hydrazinhydrat in das entsprechende Hydrazid umzuwandeln, ergab, daß dabei unter Abspaltung des Benzoylrestes das Phenolbuttersäurehydrazid gebildet wird:

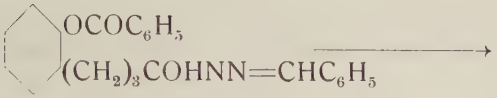


Weil nun diese Abspaltung der Benzoylgruppe bei den auf beiden Wegen dargestellten Methylestern eintritt, muß gefolgert werden, daß räumliche Einwirkungen („sterische Hinderungen") von Substituenten der Phenolgruppe auf die Estergruppe des Phenolbuttersäureesters stattfinden, welche die Hydrazidbildung bei zu milden Bedingungen erschweren, bzw. leichter abspaltbare Gruppen wie z. B. die Benzoylgruppe verdrängen.

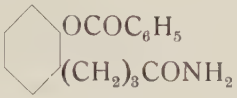
Da sich auf diesem Wege keine Hydrazidgruppe in das Molekül des o-Benzoxyphenylbuttersäure-methylesters einfügen ließ, wurde durch Benzoylierung des Phenolbuttersäurebenzylidenhydrazons *(12)* das o-Benzoxyphenylbuttersäurebenzyliden-Hydrazon *(19)* dargestellt (s. u.). Dieser gut kristallisierende Körper enthält sowohl die Benzoyl- als auch die Hydrazidgruppe. Die Abspaltung des Benzalrestes mit Phenylhydrazin zeigt, daß in dieser Reaktion Bedingungen vorliegen, welche eine Darstellung des o-Benzoxyphenylbuttersäure-hydrazides *(20)*, also die Co-Existenz der Benzoyl- und der Hydrazidgruppe im Molekül zulassen.

Nach den bei der Darstellung des o-Benzoxyphenylbuttersäurehydrazides beschriebenen Umständen war es unwahrscheinlich, daß

sich das o-Benzoxyphenylbuttersäureamid *(21)* durch Umsetzen des entsprechenden Esters mit Ammoniak gewinnen lassen würde; ich habe es deshalb durch Benzoylierung von o-Phenolbuttersäureamid *(9)* dargestellt und in quantitativer Ausbeute erhalten.



(19) *(20)*

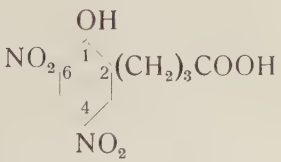


(21)

Über die weiteren Umwandlungen dieser Derivate s. w. u.

Weiterhin wurde die Kernsubstitution der Phenolbuttersäure untersucht, die, wie zu erwarten war, sehr leicht eintritt.

Nitrierung: Zur Nitrierung verwendete ich zunächst das Phenolbutyrolakton *(8)* in der Erwartung, hiermit eine Mononitrierung erzielen zu können, aber Salpetersäure spaltet auch bei tiefer Temperatur das Lakton auf und es entsteht die wohlkristallisierende gelbe 4, 6-Dinitro-1-phenol-2, γ-buttersäure *(22)*,



(22)

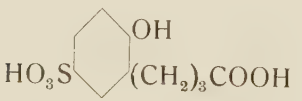
die sich infolge der auf die Phenolgruppe azidifizierend wirkenden Nitrogruppen als zweibasische Säure titriert. Die gleiche Säure entsteht bei der Nitrierung der freien o-Phenolbuttersäure. Weitere Umwandlungen dieser in guter Ausbeute erhältlichen Dinitrophenolbuttersäure habe ich nicht vorgenommen, weil diese Umwandlungsprodukte mir fürs erste zu entlegen erschienen.

Sulfurierung: Ich versuchte daher die o- oder p-Stellung zur Phenolgruppe zunächst durch Sulfurierung zu schützen, um durch nachfolgende Nitrierung und Abspaltung der Sulfogruppe zu einer Mononitro-phenolbuttersäure zu gelangen. Der Laktonring des Phenolbutyrolaktons wird auch durch konzentrierte Schwefelsäure

alsbald aufgespalten; es war daher auch hier vorteilhafter, von der Säure selber auszugehen. Es gelang auch, Sulfo-o-phenolbuttersäure *(23)*, s. u., als Bariumsalz zu isolieren und zu charakterisieren: diese Säure enthält die Sulfogruppe wahrscheinlich in 4-Stellung.

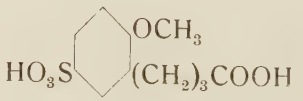
Die Reindarstellung einer Mononitro-4-sulfo-phenolbuttersäure durch Nitrieren der Sulfosäure ist mir aber nicht mit Sicherheit gelungen; es scheint, daß die Sulfogruppe dieser zunächst erhaltenen vermutlichen Nitrosulfophenolbuttersäure nur unvollkommen abgespalten wird und man daher mangelhafte Ausbeuten an reinen Produkten erhält, weshalb dieser Weg nicht weiter verfolgt wurde.

Die Sulfurierung von o-Methoxyphenylbuttersäure *(13)* führte zu einer Sulfosäure, vermutlich 4-Sulfo-1-methoxyphenyl-2-buttersäure *(23a)*, deren weitere Bearbeitung jedoch gleichfalls keine glatten Umsetzungen ergab.



(23)

;

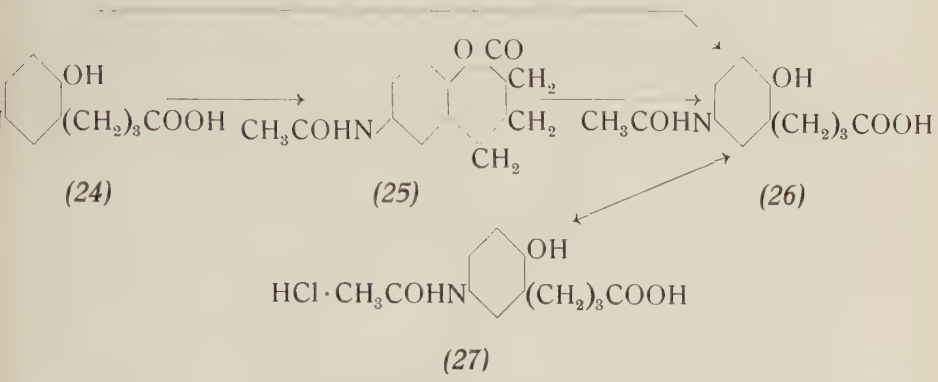


(23a)

4-Amino-1-phenol-o-buttersäure: Guten Erfolg aber hatte die Kupplung der o-Phenolbuttersäure mit Diazobenzol: sie ergab die kristallisierte 4 - Benzolazo - 1 - phenol - 2 - buttersäure, $C_6H_5N=N[4]C_6H_3[1]OH[2](CH_2)_3COOH$, einen dunkelgelben, in Wasser schwer löslichen Farbstoff, welcher Seide goldgelb färbt. Dieser Azofarbstoff erfährt durch Hydrosulfit glatt Spaltung in Anilin und 4-Amino-1-phenol-2-buttersäure (*24* s. u.). Diese Säure, welche aus der alkalischen Hydrosulfitlösung mit Essigsäure rein und quantitativ ausfällt, ist ein sehr bequem zugängliches, einfaches Kernsubstitutionsprodukt der o-Phenolbuttersäure.

Die 4-Amino-1-phenolbuttersäure wird durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid in 4-Acetamino-1-phenolbutyrolacton (*25*, s. u.) umgewandelt. Die Eigenschaften dieses Laktons sind eigenartig; der Laktonring wird leichter gespalten als der des Phenolbutyrolaktons, denn das Acetaminolakton ist zwar nicht in Bicarbonat, wohl aber in Carbonat löslich unter Bildung von 4-Acetamino-1-phenol-2-buttersäure *(26)*, welche auch direkt aus der Lösung der Aminophenolbuttersäure in verdünnter Salzsäure durch Schütteln mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat gewonnen werden konnte. Aber auch durch Salzsäure wurde der Laktonring des Acetaminophenolbutyrolaktons gespalten und es scheidet sich bei ge-

nügender Konzentration ein Chlorhydrat aus, dessen Titration die Formel $HCl \cdot COCH_3\text{-}NH[4]C_6H_3\text{-}[1]OH[2](CH_2)_3COOH$ *(27)* ergab, obschon die Zahlen nicht ganz scharf stimmten.



(24) *(25)* *(26)*

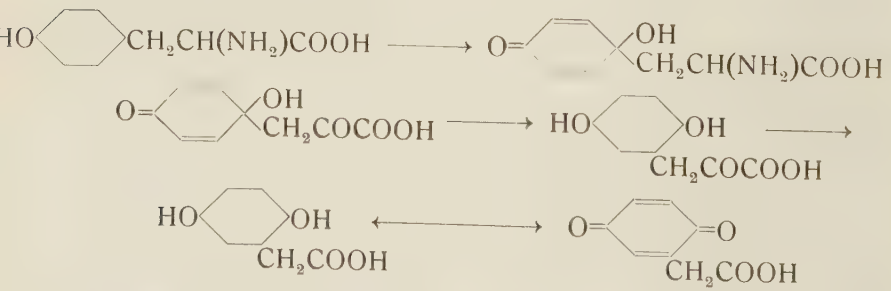
(27)

Sowohl bei genauer Neutralisation der HCl dieses Chlorhydrats mit Natronlauge, als auch beim Lösen mit Bicarbonat und Ansäuern mit Salzsäure fiel die Acetaminophenolbuttersäure *(26)* aus. Um festzustellen, ob nicht doch das obige Chlorhydrat eine HCl-Verbindung des acetylierten Laktons sei, dessen Laktonbindung schon bei der Titration des Chlorhydrats mit Natronlauge aufgespalten wurde, führte ich die Salzsäureabspaltung bei Abwesenheit von Wasser durch Umsetzung des Chlorhydrates mit Natriummethylat aus; da auch dieser Versuch Acetaminophenolbuttersäure *(26)* ergab, muß angenommen werden, daß diese Säure imstande ist, ein Chlorhydrat in wäßriger Lösung zu bilden. In der Tat gab auch die freie Acetaminophenolbuttersäure mit rauchender Salzsäure das gleiche Chlorhydrat; dies ist auffallend, da die schon an sich geringe Basizität des Acetanilids in der Acetaminophenolbuttersäure durch die azidifizierende Wirkung der Carboxyl- und der Phenolgruppe noch weiter verringert werden müßte. Die Annahme, daß dieses Verhalten auf Wanderungsfähigkeit der Acetylgruppe von der Amin- an die Phenolgruppe und vice versa beruht, daß also hier eine neue Art von Desmotropie im Sinne des Schemas

vorliegt, ist etwas kühn, weil Acetylwanderungen [12]) in Acetylderivaten nur bei o-Aminophenolen bekannt sind und derartige o-Ester wenig haltbar sind und große Umwandlungsgeschwindigkeiten besitzen. Das Chlorhydrat müßte sich bei dieser Erklärungsweise von II ableiten, die freie Acetylaminophenolbuttersäure, die zu ihrem struktureindeutigen Lakton in nächster Beziehung steht, dagegen die Formel I haben. Ich möchte diese Erklärung einstweilen aber nur mit Vorbehalt geben, indem sie noch weiterer Stützung bedarf.

Die 4-Amino-1-phenol-o-buttersäure *(24)* ist leicht oxydabel und daher ein guter photographischer Entwickler. Durch Oxydation mit Chromsäure wird sie glatt in die wohlkristallisierte p-Chinon-γ-buttersäure *(28)* überführt. Chinoncarbonsäuren sind vielfach Gegenstand früherer Arbeiten gewesen [13]). Die einfachste Chinoncarbonsäure ist bisher nicht erhalten worden, da sie anscheinend sehr leicht CO_2 abspaltet; sie ist daher nur in Form ihrer Ester isoliert worden.

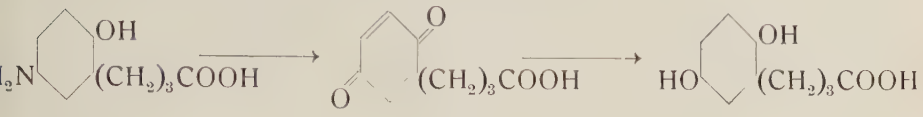
Dagegen ist die homologe Chinonessigsäure dargestellt und besonders von Physiologen und Pharmakologen untersucht worden. Sie bzw. die entsprechende Hydrochinonessigsäure (Homogentisinsäure) spielen bekanntlich bei der „Alkaptonurie“ [14]) eine wichtige Rolle. Die Erkrankung wird damit erklärt [15]), daß die Homogentisinsäure, die beim Stoffwechsel aus dem Tyrosin des Eiweißes auf folgendem Wege entsteht:



beim Alkaptonuriker nicht weiter abgebaut wird.

12) K. v. Auwers u. F. Eisenlohr, A. 369, 209 (1909).
13) J. U. Nef, B. 18, 3496 (1885); A. 237, 35 (1887); K. Brunner, M. 34, 913 (1913).
14) Th. Mörner, H. S. 78, 306 (1912); H. S. 69, 329 (1910).
15) O. Neubauer, Ch. Z. (1909), III, 50; C. Oppenheimer, Handbuch der Biochemie, 2. Aufl., Bd. 8, 886.

Die p-Chinon-γ-buttersäure *(28)* läßt sich durch schweflige Säure mühelos zu der im Wasser sehr leicht löslichen Hydrochinonbuttersäure *(29)* reduzieren:



(24) *(28)* *(29)*

Wird bei Darstellung der Chinonbuttersäure kein ausreichender Überschuß an Oxydationsmittel angewendet, so entsteht eine fast schwarze kristallisierte Verbindung, welche der Chinhydrongruppe angehören muß, denn sie läßt sich sowohl durch Oxydation in die gelbe Chinonbuttersäure als auch durch Reduktion in die Hydrochinonbuttersäure überführen. Ferner entsteht diese Verbindung auch bei der Reduktion der Chinonbuttersäure zur Hydrochinonbuttersäure mittels schwefliger Säure als Zwischenprodukt in Form schwarzer Kristallflocken, welche sich bei weiterer Reduktion wieder lösen.

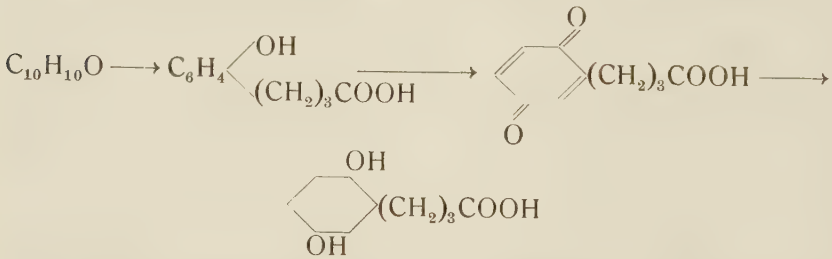
Diese Verhältnisse interessierten besonders aus folgendem Grunde: Bei Aufnahme größerer Mengen von Tetralindämpfen färbt sich der menschliche Harn dunkelgrün. *G. Schroeter* und *Thomas* [16]) und später auch *Pohl* und *Rawicz* [17]) haben daher das Schicksal des Tetralins im tierischen Körper (Hunde, Kaninchen) untersucht und aus dem Harn 5-Tetralylharnstoff bzw. die Glucuronsäureverbindung des 5-Tetralols isoliert. *Schroeter* hat dann nachgewiesen, daß 5-Tetralol mit wäßrigem Harnstoff in vitro unter katalytischer Wirkung von Mineralsäure (H_2SO_4) 5-Tetralylharnstoff [18]) liefert und damit gezeigt, daß die Bildung des Tetralylharnstoffs auch in vivo über 5-Tetralol geht.

Schroeter und *Stier* [19]) haben weiter nachgewiesen, daß Tetralin auch aus der Luft Sauerstoff aufnimmt und nach Bildung einer Zwischenverbindung mit aktivem Sauerstoff 5-Tetralol und weiter 5-Tetralon liefert. Es ist daher wahrscheinlich, daß neben dem 5-Tetralol auch 5-Tetralon im tierischen Organismus aus Tetralin entsteht. Da ferner im tierischen Stoffwechsel Wasserstoffsuperoxyd eine wichtige Rolle spielt, so kann weiter gefolgert werden,

16) Schroeter u. Thomas, H. S. 101, 262 (1918).
17) Pohl u. Rawicz, H. S. 104, 95 (1919).
18) G. Schroeter, Ch. Z. (1920), 759.
19) G. Stier, Dissertation, Berlin (1928).

daß das Tetralon wie in vitro so auch in vivo durch Wasserstoffsuperoxyd zu o-Phenolbuttersäure gespalten wird. Da nun ferner der Übergang von Phenol in Hydrochinon und Chinon in vivo wohlbekannt ist, ist weitere Oxydation der o-Phenolbuttersäure zu Hydrochinon- bzw. Chinonbuttersäure anzunehmen.

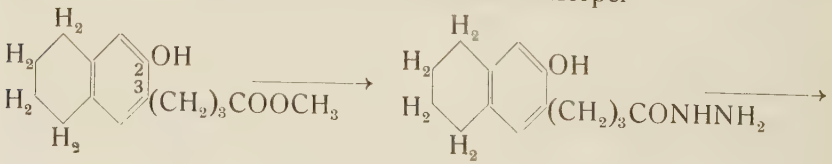
$$C_{10}H_{12}+O_2 \rightarrow C_{10}H_{12}\cdot(O_2) \rightarrow C_{10}H_{11}\cdot OH(O) \rightarrow C_{10}H_{11}OH+$$



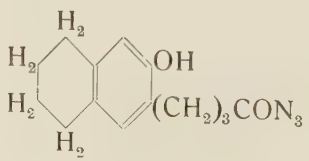
Diese letzteren Körper, Chinon- und Hydrochinonbuttersäure, sind nun vielleicht die Ursache für die oben erwähnte Dunkelfärbung des Tetralinharnes. Diese Betrachtungen scheinen mir für physiologische Stoffwechselvorgänge vor Bedeutung zu sein und laden zu noch eingehenderer Erforschung der Eigenschaften der Chinon- und der Hydrochinonbuttersäure ein.

Bemerkenswerte Resultate ergab auch der Abbau der o-Phenolbuttersäure:

Um Schwierigkeiten zu beheben, die sich bei der Darstellung des Azides der o-Phenolbuttersäure zunächst zu ergeben schienen, führte ich vorerst die Aziddarstellung an der Tetralolbuttersäure durch, deren Ester besonders leicht aus Okthracenon mit Wasserstoffsuperoxyd usw. erhalten werden. Ich erhielt hier glatt das 2-Tetralol-3, γ-buttersäurehydrazid *(30)* und das 2-Tetralol-3, γ-buttersäure-azid *(31)* als wohlkristallisierte Körper



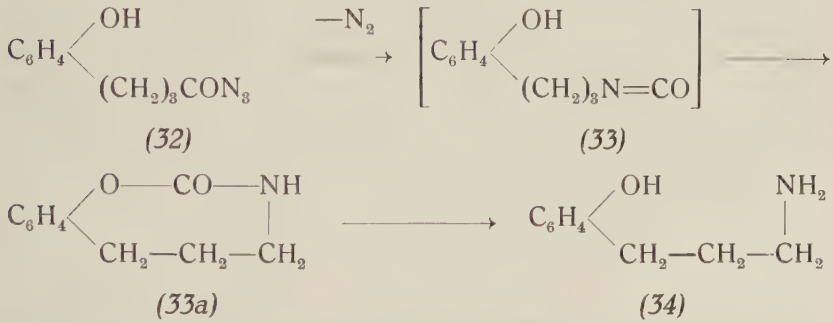
(30)



(31)

Nach diesen Vorversuchen gelang es dann auch, aus o-Phenolbuttersäurehydrazid (*11*, s. o.) in saurer Lösung mit Nitritlösung glatt mit ebenfalls quantitativer Ausbeute das kristallisierte o-Phenolbuttersäure-azid (*32*, s. u.) zu erhalten.

Wird nach der *Schroeterschen* Methode [20]) dieses o-Phenolbuttersäureazid in indifferentem Lösungsmittel erwärmt, so spaltet sich, der Theorie entsprechend, 1 Mol Stickstoff ab. Das offenbar durch Lückenmolekülumlagerung zunächst entstehende o-Phenol-γ-propylisocyanat *(33)* lagert sich aber anscheinend weiter um durch Addition der o-ständigen Phenolgruppe an die Isocyanatgruppe, so daß ein cyclisches Urethan *(33a)* mit achtgliedrigem Ringsystem entsteht:



(32) *(33)*

(33a) *(34)*

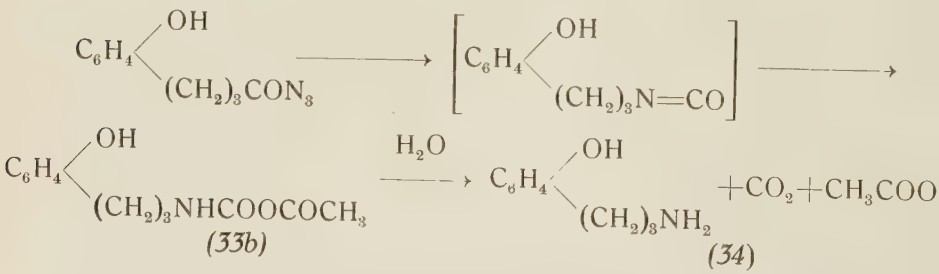
Ich schließe dies daraus, daß das Reaktionsprodukt, welches nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleibt, größtenteils in 2n-Natronlauge nicht löslich ist, also keine Phenolgruppe mehr enthalten kann; das vorher syrupöse Produkt wird vielmehr beim Behandeln mit Lauge pulvrig. Da dieses Produkt nicht zum Kristallisieren neigt, sondern aus Lösungsmitteln amorph erhalten wurde, gelang es mir nicht, es in einen für die Analyse und Molekulargewichtsbestimmung genügend reinen Zustand zu bringen. Jedoch ließ es sich, der Auffassung als cyclisches o-Phenol-γ-propylaminurethan *(33a)* entsprechend, durch Erhitzen im Druckrohr mit rauchender Salzsäure in CO_2 und o-Phenol-γ-propylamin *(34)* spalten.

Um die Bildung cyclischer Produkte zu vermeiden, bereitete ich aus o-Methoxyphenylbuttersäurehydrazid *(15)* das o-Methoxyphenylbuttersäureazid, welches ölig ist. Ich gelangte jedoch auch hier bei der Zersetzung in indifferentem Lösungsmittel zunächst

20) G. Schroeter, B. 42, 2336 (1909).

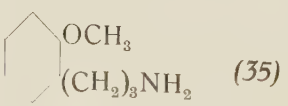
nicht zu kristallisierenden Zwischenprodukten. Diese Versuche müßten freilich gelegentlich mit mehr Ausgangsmaterial nochmals verfolgt werden. Ich sah indessen hiervon ab, weil ich bei der Zersetzung dieses Azides (s. w. u.) wie auch des o-Phenolbuttersäureazides in essigsaurer Lösung zu klareren Resultaten gelangte.

Wird o-Phenolbuttersäureazid in 50—85%iger Essigsäure [21]) erwärmt, so spaltet sich in energischer, stark exothermer Reaktion gleichfalls zunächst Stickstoff ab, bald aber setzt auch CO_2-Abspaltung ein und man erhält leicht unmittelbar o-Phenol-γ-propylamin. Es ist also anzunehmen, daß auch in der essigsauren Lösung zunächst Zerfall und Umlagerung des o-Phenolbuttersäureazides in o-Phenol-γ-propylisocyanat *(33)* eintritt; letzteres aber lagert alsbald an die Isocyanatgruppe ein Mol Essigsäure an unter Bildung von o-Phenol-γ-propylcarbaminessigsäureanhydrid *(33b)* und dieses wird durch das vorhandene Wasser in CO_2, Essigsäure und o-Phenol-γ-propylamin *(34)* zerlegt:



Das o-Phenol-γ-propylamin s e l b s t ist zwar wohlkristallisiert, aber nur mit Verlusten in ganz reinem Zustande erhältlich; mit guter Ausbeute jedoch läßt sich das ebenfalls wohlkristallisierte, sehr leicht in Wasser lösliche Chlorhydrat der Base isolieren. Noch einfacher gelangt man zum o-Phenol-γ-propylacetamid (*36*, s. u.) durch Behandeln der essigsauren Lösung des Rohamins mit Essigsäureanhydrid.

Aus dem o-Methoxyphenylbuttersäureazid gelangte ich auf analogem Wege auch zum o-Methoxyphenyl-γ-propylamin *(35)*, welches ich in Form seines Chlorhydrates isolierte.

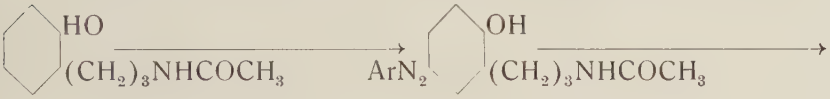


21) H. Lindemann, C. 1929, I., 500.

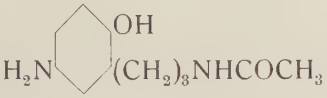
Das o-Phenol-γ-propylamin ist auf dem beschriebenen Wege ein leicht zugängliches Phenolamin geworden und verspricht auch bei der physiologischen Untersuchung interessante Resultate, über die an anderer Stelle zu berichten sein wird. Diese Umstände veranlaßten mich zu dem Versuch, auch von dem wohlfeiler erhältlichen o-Phenolbuttersäureamid *(9)* aus zum o-Phenol-γ-propylamin zu gelangen. Aber die Hofmannsche Umlagerung versagte hier; wenigstens erhielt ich bei Einhaltung der üblichen Reaktionsbedingungen das Ausgangsmaterial unverändert zurück.

Zu weiteren Abkömmlingen des o-Phenol-γ-propylamins gelangte ich durch folgende Versuchsreihe:

Die Kupplung des o-Phenol-γ-propylacetamids *(36)* mit Sulfanilsäurediazid führt zu einem Wolle orangegelb färbenden Farbstoff, der als 4-(sulfoazobenzol)-1-phenol-2, γ-propylacetamid *(36a)* anzusprechen ist. Ich habe diesen Farbstoff nicht in reinem Zustande isoliert, sondern die alkalische Farbstofflösung sogleich der Azospaltung mit Hydrosulfit unterworfen, die zum gut kristallisierenden 4-Amino-1-phenol-2, γ-propylacetamid *(37)* führte.

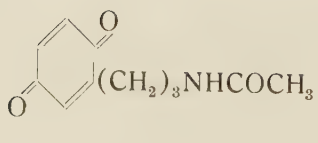


(36) *(36a)*

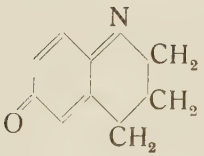


(37)

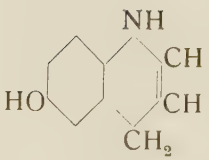
Versuche, dieses p-Aminophenolderivat unter Abspaltung von Essigsäure unmittelbar in Aminotetrahydrochinolin umzuwandeln, gelangen mir bislang nicht, offenbar infolge zu fester Bindung zwischen Phenolgruppe und Benzolkern. Ich oxydierte daher das 4-Amino-1-phenol-2, γ-propylacetamid mit Chromsäure zu Chinon-γ-propylacetamid *(38)*, was in erwarteter Weise gelang. Einige Versuche, aus diesem Acetylderivat des Chinon-γ-propylamins unter Abspaltung der Acetylgruppe und Bildung eines cyclischen Chinonimids zu chinoiden Derivaten des Tetrahydrochinolins zu gelangen, führten zu Produkten, die den Charakter eines Phenolamins hatten



(38)



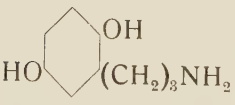
(39)



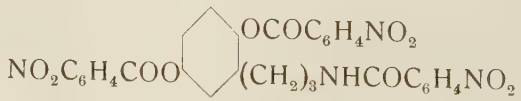
(39a)

und daher wohl durch Umlagerung des cyclischen Chinonimids *(39)* in eine benzoide Form *(39a)* entstanden waren. Die Ausbeuten an diesen Produkten erschienen mir jedoch vorerst zu gering, um diesen an und für sich interessanten Weg von der Tetralin- zur Hydrochinolinreihe weiter zu verfolgen.

Ich habe dann noch die Reduktion des Chinon-γ-propylacetamids zu dem entsprechenden Hydrochinonderivat mit schwefliger Säure durchgeführt, die offenbar glatt vor sich geht. Jedoch scheint bereits beim Eindampfen der Lösung Verseifung unter Bildung des in Wasser sehr leicht löslichen und begreiflicherweise stark oxydablen Hydrochinon-γ-propylamins *(40)* vor sich zu gehen. Ich habe dieses letztere Produkt daher bisher nur durch sein Tri-p-nitrobenzoylderivat *(41)* charakterisieren können:



(40)



(41)

Jedenfalls hat die Versuchsreihe gezeigt, daß diese Substanzen, welche zu den „biogenen Aminen“ in Beziehung stehen, bei weiterer Verfolgung noch aufschlußreiche Resultate versprechen. Denn die einzelnen Phasen, die z. B. vom Tetralon zum Chinon- und Hydrochinon-γ-propylamin führen, sind, nachdem man im Besitz der einzuhaltenden Verfahren ist, sämtlich glatt und ohne große Substanzverluste durchzuführen (s. das Formelschema am Schluß der Arbeit).

Experimenteller Teil.

Anordnung:

Seite

I. Darstellung der o-Phenolbuttersäure aus 5-Tetralon; Salze der o-Phenolbuttersäure 22

II. Funktionelle Derivate der o-Phenolbuttersäure
- a) ε-Lakton der o-Phenolbuttersäure 24
- b) Methylester der o-Phenolbuttersäure 25
- c) Amid der o-Phenolbuttersäure 26
- d) Hydrazid der o-Phenolbuttersäure 27
- e) o-Methoxyphenylbuttersäure, deren Methylester und Hydrazid . . . 28
- f) o-Benzoxyphenylbuttersäure, ihr Methylester, Amid und Hydrazid . 31

III. Kernsubstitutionen der o-Phenolbuttersäure
- a) Nitrierung des Laktons der o-Phenolbuttersäure; 4,6-Dinitro-1-phenol-γ-buttersäure 34
- b) Sulfurierung der o-Phenolbuttersäure, Sulfo-o-phenolbuttersäure; Sulfo-nitro-o-phenolbuttersäure und Sulfurierung der o-Methoxyphenylbuttersäure 35
- c) 4-Amino-1-phenol-2-buttersäure und Abkömmlinge 37
- d) p-Chinonbuttersäure 40
- e) Hydrochinonbuttersäure 41

IV. Abbau — Reaktionen
- a) Hydrazid und Azid der 2-Tetralol-3, γ-buttersäure 42
- b) Azid der o-Phenolbuttersäure und dessen Abbau in indifferentem Lösungsmittel 42
- c) Azid der o-Methoxyphenylbuttersäure und dessen Abbau 44
- d) o-Phenol-γ-propylamin aus o-Phenolbuttersäureazid in Essigsäure . 44
- e) Umwandlungen des o-Phenol-γ-propylamins
  - α) o-Phenol-γ-propylacetamid 46
  - β) 4-Amino-1-phenol-2, γ-propylacetamid 47
  - γ) Chinon-γ-propylacetamid 48
  - δ) Hydrochinon-γ-propylamin 48

I. Darstellung der o-Phenolbuttersäure aus 5-Tetralon; Salze der o-Phenolbuttersäure.

(Formeln *3*—*7*.)

219 g Tetralon (1,5 Mol) wurden in 1800 ccm Methanol eingetragen, unter Eis-Kochsalzkühlung verrührt und auf — 14° abgekühlt. In die Lösung wurde unter ständigem Rühren eine Mischung von 480 g konz. Schwefelsäure und 420 g Kaliumpersulfat, welche in 4 Portionen bereitet wurde, als dünner Brei innerhalb 8 Stunden eingetragen, wobei die Temperatur nicht über + 5° steigen soll. Nach dem Eintragen waren noch etwa 200 ccm Methanol zum Nachspülen der Reste des Persulfat-Schwefelsäurebreies zugesetzt, das Reaktionsgemisch dann noch etwa 2 Stunden gerührt und über Nacht im Eisschrank stehengelassen worden. Das ausgeschiedene Kaliumbisulfat wurde abgenutscht und mit Methanol gut ausgewaschen. Zum Abstumpfen der im Filtrat noch vorhandenen Schwefelsäure wurden 303,5 g gepulvertes, etwa 65prozentiges Magnesiumoxyd unter Rühren und Wasserbadkühlung zum Filtrat des Bisulfates gegeben; die annähernd neutrale Lösung wurde von Magnesiumoxydresten bzw. etwa nicht restlos gelöstem Magnesiumsulfat abgenutscht. Nun wurde das Methanol abdestilliert, wobei ein orangefarbener Brei als Rückstand hinterblieb. Neben dem Methylester der o-Phenolbuttersäure befinden sich darin noch nicht umgesetztes Tetralon sowie höhermolekulare Nebenprodukte. Diese Produkte wurden mit Äther aus dem Magnesiumsulfat herausgelöst. Nach dem Entfernen des Äthers hinterblieben 252 g eines braunroten öligen Rückstandes.

Dieses Öl wurde bei 18 mm Druck destilliert. Zwischen 150 bis 178° wurden 31,69 g als Vorlauf abgenommen; diese Fraktion enthält neben Phenolbuttersäuremethylester den größten Teil des unverändert gebliebenen Tetralons. Alsdann wurde bei 17 mm Druck weiterdestilliert, bis alle ölige Substanz übergegangen war: zwischen 178—187° destillierten so 199,8 g eines hellgelben klaren Öles über, welches meist aus o-Phenolbuttersäuremethylester besteht. Insgesamt waren also 231,5 g Substanz überdestilliert; 20,5 g blieben als hochsiedende Substanz im Kolben zurück.

Zwecks Gewinnung der o-Phenolbuttersäure wurde die Fraktion 178—187° mit 600 ccm 2n-Natronlauge durch einstündiges Kochen am Rückflußkühler verseift, wobei Reste von Tetralon unangegriffen bleiben. Der Vorlauf wurde getrennt ebenso verseift. Das dem Verseifungsprodukt noch beigemengte Tetralon wurde durch Ausäthern entfernt. Aus der braunroten Natriumsalzlösung der

o-Phenolbuttersäure wurde nach dem Entfernen des Äthers und Methanols durch Ansäuern mit 135 ccm 32%iger Salzsäure die o-Phenolbuttersäure freigemacht, welche beim Reiben sogleich in Form rotbrauner Kristalle ausfiel. Durch Abnutschen und Trocknen wurden 184,8 g Phenolbuttersäure gewonnen, die bei 51—53° schmolzen und 1 Mol Kristallwasser enthielten. Die in gleicher Weise aufgearbeiteten 31,7 g Vorlauf ergaben 12,05 g Phenolbuttersäure. Aus den gemeinsamen Mutterlaugen wurden noch weitere 7,54 g o-Phenolbuttersäure vom Schmp. 51—53° gewonnen, so daß insgesamt 204,39 g wasserhaltiger o-Phenolbuttersäure erhalten wurden, welche rund 186 g wasserfreier o-Phenolbuttersäure entsprechen.

Aus den ätherischen Tetralonausschüttelungen wurden durch Destillation bei 16 mm Druck 20 g wieder verwendbares reines Tetralon zurückgewonnen, so daß also rund 10% Tetralon unangegriffen geblieben waren. Von dem zur Umsetzung gekommenen 5-Tetralon sind also rund 75% der Theorie in o-Phenolbuttersäure verwandelt, der Rest ist Verlust und z. T. höhere Kondensationsprodukte.

Die rohe getrocknete o-Phenolbuttersäure wurde durch Umkristallisieren aus Benzol, dem ein wenig Petroläther zugesetzt wurde, gereinigt. Sie läßt sich ferner aus Tetrachlorkohlenstoff umkristallisieren sowie durch Lösen in Bicarbonatlösung und Wiederausfällen mit Salzsäure reinigen. In kaltem Äthanol sowie in Äther ist die Phenolbuttersäure leicht löslich. Die reine, aus Wasser umkristallisierte, 1 Mol Wasser enthaltende Säure schmilzt bei 53 bis 54°, die im Vakuum bei 70° Wasserbadtemperatur vom Wasser befreite Säure jedoch bei 71—72,5°. Die gereinigte Säure ist rein weiß und zeigt Nadelform. Die Löslichkeit der o-Phenolbuttersäure in Wasser von 20° wurde genau bestimmt: sie betrug 1,17—1,18%. Es muß jedoch bemerkt werden, daß die o-Phenolbuttersäure in wäßriger Lösung Neigung zu lang andauernder Übersättigung zeigt und dann eine wesentlich höhere Löslichkeit ergibt. Die Säure destilliert unter teilweiser Laktonisierung bei 12 mm Druck etwa bei 200—212°.

0,1000 g wasserhaltige o-Phenolbuttersäure brauchten 5,06 ccm n/10 NaOH.

Ber. f. $C_{10}H_{12}O_3 \cdot 1\ H_2O$ Mol: 198; gef. 197,6.
NaOH: 20,20%; gef. 20,2%.

0,5000 g o-Phenolbuttersäure vom Schmp. 53—54° verloren 0,0446 g H_2O.

Ber. f. $C_{10}H_{12}O_3 \cdot 1\ H_2O$ H_2O: 9,09%; gef. 8,92%.

0,0816 g wasserfreie o-Phenolbuttersäure brauchten 4,50 ccm n/10 NaOH.

Ber. f. $C_{10}H_{12}O_3$ Mol: 180; gef. 181,3.
NaOH: 22,22%; gef. 22,06%.

0,1264 g wasserfreie o-Phenolbuttersäure gaben 0,3081 g CO_2 und 0,0774 g H_2O.

Ber. f. $C_{10}H_{12}O_3$ C: 66,67%; gef. 66,46%.
H: 6,67%; gef. 6,80%.

Versuche, die Ringspaltung des Tetralons mit Na- oder Ba-Peroxyd auszuführen, verliefen weniger gut.

Natriumsalz: 36 g o-Phenolbuttersäure wurden in 100 ccm 10%iger Natriumcarbonatlösung heiß gelöst; beim Erkalten kristallisierte das Natriumsalz aus, welches in Wasser von 17° zu 26,3% löslich ist; es enthält 5 Mole Kristallwasser.

0,4846 g des Salzes verloren bei 105° 0,1494 g Wasser.
Ber. f. $C_{10}H_{11}O_3Na \cdot 5\ H_2O$, Mol 292; H_2O: 30,82%;
gef. H_2O: 30,83%.

0,3352 g entwässertes Natriumsalz gaben 0,1296 g Na_2SO_4.
Ber. f. $C_{10}H_{11}O_3Na$, Mol 202, Na: 11,39%; gef. 11,39%.

Ammoniumsalz: 4 g entwässerte o-Phenolbuttersäure wurden in Benzol gelöst. In diese Lösung wurde alsdann unter Kühlen Ammoniakgas eingeleitet; das in kaltem Benzol kaum lösliche Ammoniumsalz fiel beim Reiben als weißes Salz sogleich aus. Die Ausbeute an trockenem Salz war quantitativ. Das Ammoniumsalz ist in Wasser sehr leicht und in Äthanol leicht löslich.

0,2336 g entwickelten 11,67 ccm n/10 HCl entsprechend NH_3.
Ber. f. $C_{10}H_{15}O_3N$, Mol 197, NH_4: 9,14%; gef. 8,99%.

Kupfersalz: Aus einer mit Natronlauge neutralisierten o-Phenolbuttersäurelösung wurde mit Kupfersulfatlösung ein grünes Kupfersalz gefällt, welches in Wasser wenig löslich ist.

0,1802 g gaben, verascht, 0,0337 g cu.
Ber. f. $C_{10}H_{11}O_3cu$, Mol 210,8, cu: 15,09%; gef. 14,93%.

Auch das Silber- und das Bleisalz der o-Phenolbuttersäure fallen aus den Na-Salzlösungen als weiße unlösliche Niederschläge aus.

II. Funktionelle Derivate der o-Phenolbuttersäure.

a) ε-Lakton der o-Phenolbuttersäure (Formel *8*).

Die o-Phenolbuttersäure geht bei der Destillation im Vakuum nicht völlig in das Lakton über. 9 g wasserfreie o-Phenolbutter-

säure wurden bei 130 mm Druck mehrere Stunden bis nahe an die Destillationstemperatur erhitzt. Durch wiederholte Titration von aus dem Destillationskolben entnommenen Substanzproben wurde die Abnahme des Säuregehaltes überwacht. Nachdem nur noch 24,8% Säure im Kolben festgestellt waren, wurde bei 13 mm Druck der ganze Kolbeninhalt überdestilliert. Das Destillat wurde zur Trennung von Lakton und Säure mit Äther gelöst und diese Lösung mit Bicarbonatlösung ausgeschüttelt; Ausbeute an Lakton 6,08 g und an Säure 1,5 g, das entspricht einem Verhältnis von rund 4 Teilen Lakton auf 1 Teil Säure.

Das o-Phenolbutyrolakton geht beim nochmaligen Destillieren unter 14 mm Druck beim Siedepunkt 151° als leicht hellgelbes Öl über, welches bei Eiskühlung und Reiben sofort weiße tafelförmige bzw. prismatische Kristalle ergibt; das Lakton ist aus Petroläther umkristallisierbar. Die Kristalle schmelzen bei 32—33° und haben einen starken angenehmen Geruch nach Kokosflocken. Eine Probe o-Phenolbutyrolakton ging bei mehrtägigem Stehen unter Wasser von Zimmertemperatur nur zum Teil in o-Phenolbuttersäure über. Bei längerem Aufbewahren unter nicht völligem Feuchtigkeitsabschluß bildet sich ebenfalls die o-Phenolbuttersäure zurück: eine Probe, welche etwa 1 Jahr in einem verkorkten Röhrchen aufbewahrt worden war, war zu 57% in o-Phenolbuttersäure zurückverwandelt; eine andere, weniger gut verschlossene Probe zeigte 88% o-Phenolbuttersäuregehalt. Durch Erwärmen mit n/10-Lauge wird das Lakton in kurzer Zeit zur o-Phenolbuttersäure verseift. Mit Ammoniak und Aminen bildet es beim Erwärmen die entsprechenden o-Phenolbuttersäureamide.

0,1398 g Lakton gaben 0,3785 g CO_2 und 0,0805 g H_2O.
Ber. f. $C_{10}H_{10}O_2$ C: 74,07%; H: 6,17%.
Gef. C: 73,89%; H: 6,37%.

b) Methylester der o-Phenolbuttersäure (Formel *6*).

13,50 g (75 MM) o-Phenolbuttersäure wurden in 75 ccm Methanol gelöst, in diese Lösung 7,5 g Salzsäuregas eingeleitet, dann 8 Stunden am Rückflußkühler gekocht und das Methanol im Vakuum entfernt. Der mit Äther aufgenommene Rückstand wurde (zum Entfernen etwa noch vorhandener o-Phenolbuttersäure) mit Natriumcarbonatlösung ausgeschüttelt und danach mit wenig Wasser nachgewaschen. Die ätherische über Natriumsulfat getrocknete Lösung hinterließ den Ester in 96,36% Ausbeute; Siedepunkt bei 13 mm Druck 183—185°, farbloses, an der Luft sich jedoch

schwach gelblich färbendes Öl. (In 2n-NaOH löst sich der Ester und wird schon in der Kälte teilweise verseift.)

0,1232 g Phenolbuttersäuremethylester gaben 0,3063 g CO_2 und 0,0819 g H_2O.

Ber. f. $C_{11}H_{14}O_3$ C: 68,04%; H: 7,22%.
Gef. C: 67,78%; H: 7,39%.

c) Amid der o-Phenolbuttersäure (Formel *9*).

1) 0,81 g (5 MM) frisch destilliertes o-Phenolbutyrolakton wurden in 5 ccm abs. Äthanol gelöst, in ein Bombenrohr gegeben und in dieses unter Eis-Kochsalzkühlung Ammoniakgas eingeleitet, das Rohr geschlossen und 2 Stunden im Wasserbade bei 60—85° erhitzt. Die Reaktionsflüssigkeit wurde vom Äthanol und überschüssigen Ammoniak befreit, wobei ein braunes Öl hinterblieb, aus welchem sich bei Zusatz von Wasser Kristalle ausschieden. Diese wurden abgenutscht, mit Wasser, worin das Amid kalt wenig löslich ist, nachgewaschen und aus heißem Wasser umkristallisiert; Schmp. 101—102°.

2) 1,94 g (10 MM) o-Phenolbuttersäuremethylester wurden im Bombenrohr in 10 ccm Äthanol gelöst, diese Lösung unter Eis-Kochsalzkühlung mit Ammoniak gesättigt und das geschlossene Rohr 6 Stunden auf 130° erhitzt. Nach dem Öffnen des Rohres und Verdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit eiskaltem Äther, in welchem unveränderter Ester leicht, das Amid aber schwer löslich ist, digeriert. Es blieben 0,69 g Amid, Schmp. 101 bis 102°, zurück; aus dem Äther wurden 1,06 g nicht umgesetzter Ester zurückgewonnen.

Da in beiden Fällen die Umsetzung unvollkommen geblieben war, wurde eine dritte Methode probiert:

3) 5,91 g (30 MM) Ammoniumsalz der o-Phenolbuttersäure wurden im Bombenrohr, in welches bei Eiskühlung Ammoniakgas eingeleitet worden war, im Schießofen 5 Stunden auf 200° erhitzt, der braune Rohrinhalt wurde mit Bicarbonatlösung gewaschen, die ungelöst bleibenden hellbräunlichen Kristalle abgenutscht und getrocknet: 3,8 g Rohamid, d. s. 70,8% der Theorie; Schmp. 101 bis 102° (nach Umkristallisieren aus Essigester).

Das Amid der o-Phenolbuttersäure löst sich als Phenol in 2n-Natronlauge und fällt beim Einleiten von Kohlensäure wieder aus. Es ist in kaltem und heißem Benzol sowie in kaltem Chloroform und auch in Äther wenig, in warmem Chloroform sowie in

kaltem Aceton mäßig löslich. Sehr wenig löslich ist es in kaltem sowie heißem Tetrachlorkohlenstoff; gut lösen dagegen Methanol sowie Äthanol.

0,5578 g verseiften Amides entwickeln 30,55 ccm n/10 HCl entsprechend NH_3.
Ber. f. $C_{10}H_{13}O_2N$, Mol = 179; 10,06% NH_4.
Gef. Mol = 182,6; 9,86% NH_4.

d) Hydrazid der o-Phenolbuttersäure (Formeln *11—12*).

1) 33,34 g reiner o-Phenolbuttersäuremethylester, in 80 ccm Methanol gelöst, wurden mit 14,37 g techn. Hydrazinhydrat versetzt und 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Schon beim Abkühlen schieden sich weiße Hydrazidkristalle aus, welche abgenutscht, mit Methanol gewaschen und dann getrocknet wurden: 31,73 g Hydrazid. Durch Einengen der Mutterlauge wurden weitere 1,43 g, zusammen also 33,16 g Hydrazid vom Schmp. 181—182°, d. s. 99,4% der Theorie, an reinem Hydrazid erhalten.

2) 5,82 g (30 MM) rotbrauner, ungereinigter Methylester, wie er bei der o-Phenolbuttersäuredarstellung (s. o.) gewonnen wird, wurden in 15 ccm Methanol gelöst und mit 2,5 g Hydrazinhydrat nur 1 Stunde am Rückflußkühler gekocht. Ausbeute: 5,48 g reines Hydrazid = 94,1% der Theorie.

Das aus Methanol umkristallisierte Hydrazid zeigte den Schmp. 181—182° und kristallisiert in wasserklaren Prismen. Es wurde durch Titrieren mit Jodlösung [22]) analysiert:

0,1008 g brauchten 20,69 ccm n/10 Jodlösung.
Ber. f. $C_{10}H_{14}O_2N_2$ Mol: 194; -NH-NH_2: 15,97%.
Gef. Mol: 194,87; -NH-NH_2: 15,87%.

Das Hydrazid erwies sich als in Wasser sowie in kaltem Methanol und auch in Äther schwer und in 2n-Essigsäure, 2n-Salzsäure sowie 2n-Natronlauge als leicht löslich; es läßt sich aus Salzsäurelösung durch vorsichtigen Zusatz von Natronlauge sowie aus Natronlaugelösung durch Salzsäure fällen.

Aus starker Salzsäure kristallisiert ein Chlorhydrat des Hydrazides: 1,18 g (6 MM) Hydrazid wurden mit 4 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt, worin sie sich zunächst lösten; alsbald aber kristallisierte das Chlorhydrat aus; es wurde abgenutscht, mit Äther gewaschen und neben Ätzkali im Vakuum getrocknet; Ausbeute 1,40 g. Dieses Chlorhydrat schmilzt bei 148 bis

22) J. pr. Ch. 66, 333.

150°. Eine Probe desselben hinterließ beim Lösen in Wasser eine Trübung, welche von einer partiell eintretenden Hydrolyse herrührte; das Chlorhydrat läßt sich daher mit n/10 NaOH titrieren:

0,2144 g Chlorhydrat brauchten 9,30 ccm n/10 NaOH;
Ber. f. $C_{10}H_{15}O_2N_2Cl$ Mol: 230,5; gef. 230,5.

Mit Benzaldehyd bildet das o-Phenolbuttersäurehydrazid ein Hydrazon: 0,4 g (2 MM) o-Phenolbuttersäurehydrazid wurden in 3 ccm n-Natronlauge gelöst. In diese Lösung wurden 0,3 ccm Benzaldehyd (ca. 3 MM) eingetropft. Beim Digerieren entstand eine feste Ausscheidung, welche abgenutscht, erst mit Wasser, dann mit Äther nachgewaschen wurde: Ausbeute quantitativ, weiße Kristalle vom Schmp. 165—166° (aus Methanol umkristallisiert). Das o-Phenolbuttersäurebenzylidenhydrazon, $HOC_6H_4(CH_2)_3CONHN=CHC_6H_5$, ist in Äther sowie in kaltem Methanol schwer, in warmem Methanol sowie in 2n-Natronlauge leicht löslich.

0,1585 g gaben 13,40 ccm N_2 bei 14° und 757,5 mm.
Ber. f. $C_{17}H_{18}O_2N_2$ N_2: 9,93%; gef. 10,03%.

e) o-Methoxyphenylbuttersäure, deren Methylester und Hydrazid (Formeln *13—16*).

19,4 g (100 MM) von der Tetralonspaltung unmittelbar herrührender o-Phenolbuttersäure-methylester wurden in 25 ccm Methanol gelöst und portionenweise mit 15 g (20% Überschuß) Dimethylsulfat und 30 ccm 9,1%iger Natriummethylatlösung binnen 1¼ Stunden unter Eiskühlung versetzt. Beim Eintragen der letzten Portion schied sich Natrium-Methylsulfat aus der Lösung ab, welches sich nach etwa 12stündigem Stehen zu einem dicken Brei vermehrte, der von der schwach alkalisch reagierenden Flüssigkeit abgenutscht wurde. Das Filtrat wurde eingeengt, mit Äther aufgenommen, und die ätherische Lösung durch Abnutschen von dem ungelöst zurückbleibenden Natrium-Methylsulfat befreit. Das hellgelbe ätherische Filtrat wurde mit Wasser und verdünnter Natronlauge (zur Entfernung nicht umgesetzten o-Phenolbuttersäureesters) gewaschen und mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet; Ätherrückstand: 16,6 g.

Aus reinem o-Phenolbuttersäuremethylester wurden bei gleichem Verfahren 90,3% der Theorie an o-Methoxyphenylbuttersäuremethylester gewonnen, Siedepunkt bei 16 mm Druck 166—168°. Zum Vergleich wurde aus der weiter unten beschriebenen reinen o-Methoxyphenylbuttersäure durch Verestern mit fast quantitativer Ausbeute o-Methoxyphenylbuttersäuremethylester hergestellt und

dieser zeigt dann die gleichen Eigenschaften wie der direkt aus o-Phenolbuttersäureester hergestellte:

0,1399 g Ester gaben 0,3535 g CO_2 und 0,0959 g H_2O.
Ber. f. $C_{12}H_{16}O_3$ C: 69,23%; H: 7,69%.
Gef. C: 68,91%; H: 7,65%.

Reiner o-Methoxyphenylbuttersäuremethylester ist eine farblose Flüssigkeit, die keine Neigung zum Erstarren zeigt und beim Verseifen o-Methoxyphenylbuttersäure gibt:

16,6 g Rohester (s. o.) wurden mit 50 ccm 2n-Natronlauge 2½ Stunden gekocht, die alkalische Lösung zur Entfernung etwa noch vorhandenen Tetralons mit Äther extrahiert, die Methoxyphenylbuttersäure aus der alkalisch-wäßrigen Lösung mit Salzsäure als Öl gefällt und ausgeäthert; die ätherische Lösung wurde über Chlorcalcium getrocknet und der Äther abgedampft. Der Ätherrückstand, die o-Methoxyphenylbuttersäure, siedet unter 14 mm Druck bei 194° als farbloses Öl (Ausbeute 11,5 g), welches nach einiger Zeit zu einer wachsartigen Kristallmasse erstarrt. Die Ausbeute betrug hiernach rund 60% der Theorie, wobei aber zu berücksichtigen ist, daß das Ausgangsmaterial hier ein noch tetralon-haltiger roher o-Phenolbuttersäuremethylester war, und daß ferner, wie oben angeführt, die Ausbeute an o-Methoxyphenylbuttersäuremethylester noch erhöht werden kann.

Bei einer anderen Darstellung wurden 78,8% Rohausbeute erhalten. Durch Lösen der destillierten Säure in Bicarbonat und Ausfällen mittels konzentrierter Salzsäure wurde die o-Methoxyphenylbuttersäure in farblosen derben Kristallen, Schmp. 40—42°, erhalten. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Aceton, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff; aus letzteren Lösungsmitteln ist sie durch Zusatz von Petroläther ausfällbar. Schwer ist die Säure auch in Wasser löslich; aus solchen Lösungen kommt sie ölig heraus und wird erst beim Kühlen kristallinisch.

0,3163 g Säure brauchten 16,13 ccm n/10 NaOH.
Ber. f. $C_{11}H_{14}O_3$ Mol: 194; NaOH: 20,62%.
Gef. Mol: 196,0; NaOH: 20,39%.

Silbersalz: o-Methoxyphenylbuttersäure wurde mit 2n-Natronlauge neutralisiert und mit Silbernitrat aus dieser Lösung das weiße, flockig kristalline Silbersalz gefällt, abgenutscht und getrocknet. Das Salz zeigte schon beim Abnutschen schnelle Dunkelfärbung; beim Digerieren mit 2n-Salpetersäure wurde das Silbersalz in die o-Methoxyphenylbuttersäure zurückverwandelt, die den ihr zukommenden Schmp. 39—42° zeigte.

Mit Kupfersulfat fällt ein blaues Kupfersalz, mit $Pb^{\cdot\cdot}$ ein weißes Bleisalz.

o-Methoxyphenylbuttersäurehydrazid: 6,24 g Methoxyphenylbuttersäure-methylester (30 MM) wurden mit 6 ccm Äthanol und 1,8 g Hydrazinhydrat (theor. 1,5 g) versetzt und längere Zeit am Rückflußkühler gekocht.

Der nach dem Entfernen des Äthanols verbleibende ölige Hydrazidrückstand ergab beim Versetzen mit rauchender Salzsäure ein festes Chlorhydrat, welches abgenutscht, mit Äther gewaschen und im Vakuum neben Ätzkali getrocknet wurde; Ausbeute 6,35 g rein weißes Chlorhydrat. Aus der Mutterlauge konnten noch 0,26 g isoliert werden, so daß zusammen 6,61 g rein weißes Rohchlorhydrat, d. s. 90% der Theorie, gewonnen wurden.

Das Chlorhydrat des o-Methoxyphenylbuttersäurehydrazides ist in Wasser gut, in Aceton ziemlich gut und in Äthanol nur wenig löslich, Äther, Essigester, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Chloroform lösen kaum; aus 12%iger Salzsäure und auch aus konzentrierter Salzsäure ist es umkristallisierbar, besser jedoch ist die Reinigung durch Lösen des Chlorhydrates in so viel Wasser, bis keine Trübung mehr auftritt, Filtrieren und Einengen des Filtrates. Das gereinigte Chlorhydrat schmilzt bei 143—144°, Zersetzung bei 160°. Mit n/10 NaOH und Phenolphtalein läßt sich die Salzsäure im Chlorhydrat titrieren:

0,2021 g brauchten 8,31 ccm n/10 NaOH.

Ber. f. $C_{11}H_{17}O_2N_2Cl$ Mol: 244,5; NaOH: 16,36%.

Gef. Mol: 243,2; NaOH: 16,43%.

Das o-Methoxyphenylbuttersäurehydrazid selber wird durch Zerlegung des reinen Chlorhydrates mit Natriumcarbonatlösung auch nur wieder als Syrup, löslich in Essigester oder Benzol erhalten; daher wurde zur Charakterisierung die kristallisierte Benzylidenverbindung dargestellt: 0,2119 g des o-Methoxyphenylbuttersäurehydrazid-chlorhydrates wurden mit n/10 Natronlauge und ca. 0,13 ccm Benzaldehyd tüchtig geschüttelt, wobei sich bereits nach wenigen Minuten gelblichweiße Flocken abschieden, welche abgenutscht, mit Wasser und Äther gewaschen und getrocknet wurden, Ausbeute 0,24 g o-Methoxyphenylbuttersäurebenzylidenhydrazon $CH_3OC_6H_4(CH_2)_3CONHN=CHC_6H_5$ weiße Kristalle, Schmp. 118—119° (nach Umkristallisieren aus wenig Aceton).

Die Benzylidenverbindung ist in kaltem Äthanol mäßig, in hei-

ßem gut löslich. Chloroform sowie Benzol lösen leicht, Petroläther kalt und heiß sehr schwer.

0,1015 g gaben 8,42 ccm N_2 bei 14° und 753,7 mm.
Ber. f. $C_{18}H_{20}O_2N_2$ N_2: 9,46%; gef. 9,75%.

f) o-Benzoxyphenylbuttersäure, ihr Methylester, Amid und Hydrazid (Formeln *17—21*).

Aus o-Phenolbuttersäure scheinen mit Essigsäureanhydrid Gemische von o-Phenolbutyrolakton und o-Acetoxyphenylbuttersäure zu entstehen.

Glatt jedoch verläuft die Benzoylierung der o-Phenolbuttersäure nach Schotten-Baumann: 9 g wasserfreie o-Phenolbuttersäure (50 MM) wurden in 25 ccm 2n-Natronlauge (50 MM) gelöst und 25 ccm 2n-Natronlauge und 7,4 g (50 MM + 5% Überschuß) Benzoylchlorid in kleinen Portionen abwechselnd so zur Lösung zugesetzt, daß die Reaktion immer lakmusalkalisch blieb. Nach Verbrauch des Benzoylchlorids wurde die o-Benzoxyphenylbuttersäure mit konzentrierter Salzsäure als eine schnell kristallisierende Substanz ausgefällt, abgenutscht, mit Wasser gewaschen und getrocknet: 13,94 g Rohausbeute = 98,1% der Theorie; die mit Natriumcarbonatlösung und verdünnter Salzsäure umgefällte Substanz schmilzt bei 94—100°, nach dem Umkristallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff bei 103—104°, farblose Prismen. Die Säure ist in Alkohol leicht, in Äther weniger löslich, unlöslich in Wasser.

0,2680 g o-Benzoxyphenylbuttersäure brauchten 9,42 ccm n/10 NaOH.
Ber. f. $C_{17}H_{16}O_4$ Mol: 284; gef. 284,5.

Silbersalz: 0,28 g o-Benzoxyphenylbuttersäure wurden mit 9,75 ccm n/10 Natronlauge gelöst und mit Silbernitratlösung weißes Silbersalz gefällt, abgenutscht, mit Wasser und Äthanol nachgewaschen und getrocknet: 0,38 g (= 97,4% der Theorie).

0,1675 g Silbersalz ergaben, verascht, 0,0460 g Ag.
Ber. f. $C_{17}H_{15}O_4Ag$ Ag: 27,62%; gef. 27,46%.

o-Benzoxyphenylbuttersäuremethylester:

1) 11,36 g o-Benzoxyphenylbuttersäure (40 MM) wurden in 50 ccm Methanol, in welches 5 g Salzsäuregas eingeleitet waren, gelöst und 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Durch Einengen wurde das Methanol entfernt und etwa noch vorhandene o-Benzoxyphenylbuttersäure durch Ausschütteln der ätherischen Lösung

des Rückstandes mit Natriumbicarbonatlösung beseitigt. Nach dem Verdampfen des Äthers hinterblieb der flüssige Rohester mit quantitativer Ausbeute.

2) 1,22 g Silbersalz der o-Benzoxyphenylbuttersäure wurden in ein Bombenrohr gebracht und mit ca. 10 ccm hineindestilliertem Methylbromid überschichtet. Das zugeschmolzene Rohr wurde 5 Stunden im Wasserbade erhitzt, das überschüssige Methylbromid nach dem Öffnen des Rohres in die Vorratsflasche zurückdestilliert, der im Rohr verbleibende Rückstand mit Äther aufgenommen und vom Silberbromid abgenutscht. Aus dem Filtrat wurden 1,06 g Ester als klares gelbes Öl gewonnen; die Umsetzung war also auch hier quantitativ.

o-Benzoxyphenylbuttersäureamid: 0,18 g o-Phenolbuttersäureamid (1 MM) wurden in 0,7 ccm 2n-Natronlauge gelöst und die klare Lösung nach und nach mit 0,19 g Benzoylchlorid (1 MM = 0,14 g) versetzt. Die bald auftretende kristallinische Ausscheidung wurde abgenutscht, mit stark verdünnter Natronlauge und mit Wasser gewaschen, getrocknet; Ausbeute: quantitativ, Schmp. 118 bis 120° (nach Umkristallisieren aus Benzol). Das o-Benzoxyphenylbuttersäureamid bildet farblose Kristalle, welche sich weder in Wasser noch in 2n-Natronlauge lösen; in Methanol ist es leicht, in Äthanol mäßig löslich und aus 50%igem wäßrigem Äthanol umkristallisierbar.

0,3233 g verseiften Amides entwickelten 11,44 ccm n/10 HCl entsprechend NH_3.
Ber. f. $C_{17}H_{17}O_3N$ Mol: 283; gef. 282,6.

o-Benzoxyphenylbuttersäure-hydrazid:

1) 12,8 g o-Benzoxyphenylbuttersäuremethylester wurden in 20 ccm Methanol gelöst und mit 3,3 g Hydrazinhydrat (etwa 50% über Theorie) 45 Minuten am Rückflußkühler gekocht, die ausgeschiedenen weißen Kristalle abgenutscht und mit Methanol gewaschen: 5,35 g Substanz vom Schmp. 173—179°. Aus der Mutterlauge wurden noch 1,33 g Substanz vom Schmp. 155—167°, zusammen also 6,68 g erhalten. Diese Substanz war aber nicht das erwartete o-Benzoxyphenylbuttersäurehydrazid, sondern es hatte sich infolge Abspaltung der Benzoylgruppe o-Phenolbuttersäurehydrazid *(11)* gebildet; denn die Substanz war in Natronlauge löslich, ließ sich mit Kohlensäure wieder ausfällen und schmolz, nach Umkristallisieren aus Methylalkohol, bei 180—182°; sie zeigt mit dem auf anderem Wege gewonnenen o-Phenolbuttersäurehydrazid

keine Schmelzpunktdepression, auch wurde mit Benzaldehyd das oben beschriebene o-Phenolbuttersäurebenzylidenhydrazon, Schmp. 165—166°, erhalten.

Bei einem zweiten Versuch der Umsetzung des Esters mit Hydrazinhydrat unter milderen Bedingungen wurde das Ausgangsmaterial zurückgewonnen, bei energischerer Behandlung jedoch wieder Phenolbuttersäurehydrazid erhalten.

2) Daher wurde zunächst aus o-Phenolbuttersäurebenzylidenhydrazon (Formel *12*) das o-Benzoxyphenylbuttersäure benzylidenhydrazon dargestellt, aus welchem dann durch Umsetzung mit Phenylhydrazin das gesuchte o-Benzoxyphenylbuttersäurehydrazid gewonnen wurde: 8,46 g o-Phenolbuttersäurebenzylidenhydrazon (s. IId) (30 MM) wurden in 22,5 ccm 2n-Natronlauge unter Zusatz von 6 ccm Aceton gelöst. Diese klare dunkelgelbe Lösung wurde nach und nach mit 4,7 g (30 MM + 10% Überschuß) Benzoylchlorid versetzt und digeriert. Die schnell kristallisierende Fällung wurde abgenutscht, zuerst mit Normal-Natronlauge, dann mit Wasser und danach mit Äther gewaschen, getrocknet: Ausbeute nahezu quantitativ. Das o-Benzoxyphenylbuttersäurebenzylidenhydrazon bildet, nach Umkristallisieren aus Alkohol, farblose Prismen, Schmp. 142—143°, löslich in warmem Alkohol und Eisessig, nicht löslich in Wasser, Natronlauge und Salzsäure.

0,2677 g gaben 17,10 ccm N_2 bei 16° und 760,0 mm.
Ber. f. $C_{24}H_{22}O_3N_2$ 7,25% N_2; gef. 7,51% N_2.

2 g (5 MM) des o-Benzoxyphenylbuttersäurebenzylidenhydrazons wurden in einer Äthanollösung von 1,5 g Phenylhydrazin gelöst. Nach 3stündigem Erwärmen am Rückflußkühler fielen bei geringem Reiben und Abkühlung Kristalle aus, die nach ihrem Schmelzpunkt Benzylidenphenylhydrazon waren. Die Mutterlauge dieses Hydrazons wurde vom Äthanol befreit und mit Äther versetzt, wodurch 1 g einer Kristallmasse isoliert werden konnten, Schmp. 108—109° (nach Umkristallisieren aus Benzol), Ausbeute 66,2% der Theorie. Auch der Versuch einer Aufspaltung des o-Benzoxyphenylbuttersäurebenzylidenhydrazons mit Phenylhydrazinchlorhydrat erwies sich als gangbar.

Das so nach der Gleichung

$$C_6H_5CO\text{-}OC_6H_4(CH_2)_3CONHN = CHC_6H_5 + NH_2NH\text{-}C_6H_5 =$$
$$C_6H_5CO\text{-}OC_6H_4(CH_2)_3CONHNH_2 + C_6H_5CH \quad NNH\text{-}C_6H_5$$

gewonnene o-Benzoxyphenylbuttersäurehydrazid war in 2n-Natronlauge unlöslich, in 2n-Salzsäure in der Kälte wenig, jedoch bei Zu-

satz von etwa der 4fachen Menge Wasser löslich. Aceton löst sehr leicht, Wasser und Äthanol mäßig; Tetrachlorkohlenstoff löst kalt wenig, warm gut, in Äther ist die Substanz schwer löslich.

0,2088 g o-Benzoxyphenylbuttersäurehydrazid gaben 16,73 ccm N_2 bei 17° und 758,3 mm.
Ber. f. $C_{17}H_{18}O_3N_2$ N_2: 9,40%; gef. 9,39%.

1 g Hydrazid wurden in 2n-Salzsäure durch Erwärmen gelöst; beim Abkühlen und Reiben kristallisierten 1,02 g Chlorhydrat (91% der Theorie) aus. Beim Abnutschen und Nachwaschen mit Wasser zeigt sich, daß die ausgeschiedene Substanz mäßig wasserlöslich ist; Schmp. 176—177° unter Zersetzung. Das o-Benzoxyphenylbuttersäurehydrazidchlorhydrat ist in Äthanol mäßig löslich und läßt sich mit n/10-Lauge und Phenolphtalein titrieren:

0,1545 g brauchten 4,58 ccm n/10 NaOH.
Ber. f. $C_{17}H_{19}O_3N_2Cl$ HCl: 10,88%; gef. 10,81%.

III. Kernsubstitutionen der o-Phenolbuttersäure.

a) Nitrierung des Laktons der o-Phenolbuttersäure; 4, 6-Dinitro-1-phenol-γ-buttersäure (Formel *22*).

0,81 g (5 MM) o-Phenolbutyrolakton wurden nach und nach in 2 ccm mit Eiskochsalzmischung gekühlter Salpetersäure (d = 1,48) eingetragen und 1 Stunde stehengelassen. Beim Verreiben mit Eis fiel ein hellgelber pulvriger Niederschlag aus, welcher abgenutscht, nochmals mit Eis verrieben und erneut abgenutscht wurde. Eine Probe des Niederschlages erwies sich in Bicarbonat löslich und mit Salzsäure als kristallisierender Niederschlag ausfällbar: es ist mithin durch Aufspaltung des Laktonringes eine Säure entstanden. Ausbeute 1,02 g, d. s. 75,6% der Theorie, Schmp. 126—127° (nach Umkristallisieren aus 90%igem Methanol), bei 220° lebhafte Gasentwicklung, die vielleicht auf Laktonisierung schließen läßt. Die Säure bildet gelbe Kristalle, ist in Wasser kaum, in 90%igem kalten Methanol 1:20 löslich.

0,0770 g brauchten 5,66 ccm n/10 NaOH.
Ber. f. $C_{10}H_{10}O_7N_2$ (bei Verbrauch von 2 Mol NaOH)
NaOH: 29,6%; gef. 29,35%.

Dieses Resultat führt zu dem Schluß, daß bei der Titration 2 Mole Natronlauge verbraucht werden und daß 2 Nitrogruppen vorhanden sind: Ber. f. $C_{10}H_{10}O_7N_2$, also die Dinitrophenolbuttersäure: Mol = 270; gef. Mol = 272,0.

0,0825 g brauchten Titantrichlorid entsprechend 0,2055 g Fe.
Ber. f. $C_{10}H_{10}O_7N_2$ NO_2: 34,07%; gef. 34,18%.

Es liegt somit eine Dinitrophenolbuttersäure vor, die sich als zweibasische Säure titriert, weil auch die Phenolgruppe durch die elektronegative Kernsubstitution stark sauer geworden ist.

Bei einem Versuch, durch Lösen sowohl des Laktons als auch der Salpetersäure in Eisessig und Arbeiten in verdünnterem Medium zur Mononitrophenolbuttersäure zu gelangen, wurde trotz Eiskühlung wieder die Dinitroverbindung erhalten.

b) Sulfurierung der o-Phenolbuttersäure, Sulfo-o-phenolbuttersäure; Sulfo-nitro-o-phenolbuttersäure und Sulfurierung der o-Methoxyphenylbuttersäure (Formeln *23* und *23a*).

180 g (10 MM) o-Phenolbuttersäure wurden in 1,96 g (20 MM) konzentrierter Schwefelsäure bei Eiskühlung allmählich eingetragen. Eine am nächsten Tage vorgenommene Titration von 0,0693 g des Reaktionsgemisches ergab den Verbrauch von 7,2 ccm n/10 NaOH, woraus sich errechnet, daß rund ein Äquivalent Schwefelsäure verbraucht war. Die Sulfurierung war somit beendet. Nach Zusatz des halben Volumens Eiswasser zum Reaktionsgemisch wurde die Schwefelsäure mit Barytlösung genau ausgefällt. Nach dem Abfiltrieren des Bariumsulfates und Einengen des Filtrates hinterblieben 2 g rotbraunen öligen Rückstandes von Sulfo-o-phenolbuttersäure; wahrscheinlich war durch die Bariumsulfatfällung Substanzverlust eingetreten.

0,1340 g Sulfo-o-phenolbuttersäure brauchten 9,08 ccm n/10 NaOH.
Ber. Mol (mit 2 Molen Kristallwasser): 296; gef. 295,2.

Wie eine Probe zeigte, scheint die Sulfo-o-phenolbuttersäure durch Wasser von 50° bereits teilweise hydrolysiert zu werden; deshalb wurde die Sulfo-o-phenolbuttersäure in Wasser gelöst und diese Lösung ausgeäthert, Ätherrückstand: 0,32 g unreine o-Phenolbuttersäure. Die ausgeätherte Lösung wurde dann mit Barytlösung schwach lakmusalkalisch gemacht, das überschüssige Baryt mit Kohlensäure heiß ausgefällt und das abgenutschte Filtrat zur Trockene gebracht: Ausbeute 1,7 g Bariumsalz.

0,2430 g Salz verloren, auf 140° erhitzt, 0,0203 g H_2O.
Ber. f. $C_{10}H_{10}O_6SBa \cdot 2\ H_2O$ H_2O: 8,34%; gef. 8,35%.

0,2126 g wasserhaltiges Bariumsalz gaben 0,1143 g $BaSO_4$.
Ber. f. $C_{10}H_{10}O_6SBa \cdot 2\ H_2O$, Mol = 431,4, Ba: 31,84%;
gef. Ba: 31,66%.

Das Bariumsalz der Sulfo-o-phenolbuttersäure ist ein farbloses Pulver, in Lösung dunkelgelb. Seine Löslichkeit in Wasser ist etwa 1:20 bei Zimmertemperatur.

Sulfo-nitro-o-phenolbuttersäure: 1,8 g (10 MM) o-Phenolbuttersäure wurden in der vorstehend beschriebenen Weise sulfuriert. Die dann mit Eis versetzte Lösung wurde mit überschüssiger 58%iger Salpetersäure unter Eiskühlung nitriert. Gegen Ende der Umsetzung wurde etwas erhitzt, wobei sich die Lösung rot färbte. Nachdem die Schwefelsäure als Bariumsulfat entfernt worden war, wurde das Filtrat mittels Baryt neutralisiert, wobei braunes, beim Erwärmen mennigerot werdendes Bariumsalz der Sulfo-nitro-o-phenolbuttersäure ausfiel: 2,9 g (70% der Theorie).

Eine Probe des Bariumsalzes war in Wasser nur mäßig löslich. Eine andere Probe ergab nach einigen Minuten Kochens mit rauchender Salzsäure keine Fällung von Bariumsulfat; es findet also kaum eine Hydrolyse statt. Die Kristallwasserbestimmung ergab einen zwischen 1 und 1½ Molen schwankenden Kristallwassergehalt. Jedoch lieferte die Bariumbestimmung des getrockneten Salzes genaue Werte: Ber. 40,5% Ba; gef. 40,3% Ba, was 1½ Molen Barium im Molekül entsprechen würde. Dagegen ergaben mit Titantrichlorid ausgeführte Nitrobestimmungen für die Formel $\left[\begin{matrix}C_6H_2\cdot(NO_2)\\ |\\ O\text{-}Ba\text{-}O\text{-}SO_2\end{matrix}\right]\text{-}CH_2CH_2CH_2COOba$ ungenaue Werte. Auf eine nähere Bestimmung der Werte wurde verzichtet, da aus dieser Substanz wegen der zu langsam verlaufenden Hydrolysierung die Gewinnung der Mononitrophenolbuttersäure, die angestrebt war, nicht zweckmäßig erschien und eine Amino-o-phenolbuttersäure auf anderem Wege bequem zugänglich war (s. w. u.).

Sulfurierung der o-Methoxyphenylbuttersäure: 1 g o-Methoxyphenylbuttersäure wurde bei Eiskühlung langsam in 10 g 90%ige Schwefelsäure eingetragen. Die Lösung wurde nach zweitägigem Stehen bei Zimmertemperatur auf Eis getropft. Daraus, daß die Lösung dabei keine Trübung zeigte, war zu schließen, daß größtenteils Sulfurierung eingetreten war. Die Lösung wurde durch Ausäthern von nicht sulfurierten Produkten befreit, mit Barytlösung bis zur alkalischen Reaktion versetzt und vom ausgefällten Bariumsulfat abgenutscht; das in Wasser gelöst gebliebene Bariumsalz der Sulfo-o-methoxy-phenylbuttersäure wurde durch Zusetzen von reichlich Alkohol gefällt, abgenutscht und getrocknet. Ausbeute:

1,37 g wasserfreies weißes Bariumsalz (Theorie 2,11 g). Das Bariumsalz kommt zunächst wasserhaltig heraus; die Kristallwasserbestimmung bei 120° ergab mehr als 1 Mol Wasser (ber. f. 1 Mol Wasser = 4,21%; gef. 5,02% H_2O).

0,3033 g trockenes Salz gaben 0,1728 g $BaSO_4$.
Ber. f. $C_{11}H_{12}O_6SBa$, Mol = 409,4; Ba: 33,56%.
Gef. Ba: 33,53%.

c) 4-Amino-1-phenol-2-buttersäure und Abkömmlinge (Formeln *24* bis *27*).

9,3 g (100 MM) Anilin wurden in 120 ccm 2n-Salzsäure gelöst und mit 6,9 g in wenig Wasser gelöstem Natriumnitrit (100 MM) diazotiert. Die Diazoniumsalzlösung wurde unter dauerndem Rühren in dünnem Strahl in die alkalische Natriumsalzlösung von 18 g wasserfreier o-Phenolbuttersäure (100 MM) bei Kühlung eingetragen, wobei sich die Lösung unter Bildung der entsprechenden Azoverbindung dunkelrot färbte.

Die entstandene 4-Benzolazo-1-phenol-2-buttersäure läßt sich durch Eingießen der alkalischen Lösung in überschüssige Salzsäure als gelbe, in Alkohol leicht lösliche und aus Benzol umkristallisierbare Kristallmasse, Schmp. 117—118°, isolieren.

0,0787 g brauchten $TiCl_3$ entsprechend 0,0621 g Eisen.
Ber. f. $C_{16}H_{16}O_3N_2$ Mol: 284; gef. 283,1.

60 g technisches Natriumhydrosulfit wurden in 310 ccm 2n-Natronlauge gelöst, in einem Zuge der Lösung des Azokörpers zugesetzt und das Ganze auf dem Wasserbade unter dauerndem Rühren erwärmt, wobei bald Entfärbung der Lösung eintrat. Nach dem Ausäthern des freigewordenen Anilins wurde die Lösung in 150 ccm verdünnter Essigsäure eingetropft, worauf sich die 4-Amino-1-phenol-2-buttersäure in kleinen, farblosen, seidig glänzenden Kristallen, Schmp. 238—239° (u. Zers.), ausschied; Ausbeute 17,65 g, d. s. 90,4% der Theorie. Eine andere Darstellung ergab eine Ausbeute von 99,5% der Theorie.

Die Löslichkeit der 4-Amino-1-phenol-2-buttersäure in Wasser, Äther, kaltem und heißem Äthanol, Aceton, Chloroform, Benzol sowie Tetrachlorkohlenstoff ist gering. Die Säure kann durch Lösen in Salzsäure und Ausfällen mit Natriumacetat gereinigt werden. Sie hat die Eigenschaften eines guten photographischen Entwicklers: ein mit Natriumcarbonat, Natriumsulfit und einer salzsauren Lösung von 2,68 g 4,1-Aminophenolbuttersäure angesetzter Ent-

wickler ermöglichte die Herstellung von 4 Filmen und 5 Kopien von der Größe 18×25 cm mit guten Details.

0,2619 g gaben 15,85 ccm N_2 bei 14° und 758,8 mm.
Ber. f. $C_{10}H_{13}O_3N$ N_2: 7,18%; gef. 7,18%.

Acetylaminophenolbutyrolakton: 3,9 g (20 MM) 4-Amino-1-phenol-2-buttersäure wurden mit 8 g Essigsäureanhydrid digeriert und zuletzt im Wasserbade erwärmt, wobei die Substanz sich unter Rotbraunfärbung löste. Die Essigsäure sowie der Anhydridüberschuß wurden alsdann im Vakuum abdestilliert, der zähe Rückstand in 8—10 ccm Alkohol gelöst; beim Abkühlen tritt Kristallisation ein. Die Kristallmasse wurde abgesaugt und mit Äther gewaschen. Ausbeute: 2,1 g. Die Mutterlauge wurde im Vakuum zur Trockene gebracht, mit Natriumbicarbonatlösung und Äther digeriert und das Ungelöste abgenutscht: 0,53 g, zusammen also 2,63 g, d. s. 60% der Theorie, an Lakton gewonnen. Aus der Bicarbonatlösung fällt Salzsäure unreine Acetylaminophenolbuttersäure (s. w. u.) aus, welche jedoch nicht weiter aufgearbeitet wurde.

Das Acetylaminophenolbutyrolakton ist in Äther sowie in Wasser nur wenig löslich. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol schmilzt es bei 143—144°. Beim Erhitzen in Wasser schmilzt das Lakton und gibt gegen Lakmus schwach saure Reaktion. Es ist in überschüssiger Natriumcarbonatlösung löslich — offenbar unter Aufspaltung des Laktonringes —, denn mit Salzsäure läßt sich aus der Lösung in Bicarbonatlösung lösliche und mit Salzsäure fällbare 4-Acetylamino-1-phenol-2-buttersäure ausfällen.

0,1560 g gaben 8,60 ccm N_2 bei 17° und 747,5 mm.
Ber. f. $C_{12}H_{13}O_3N$ (Mol = 219) N_2: 6,39%; gef. 6,38%.

Das 4-Acetylamino-1-phenol-2-butyrolakton löst sich in starker Salzsäure unter Wärmeentwicklung: 0,3 g Lakton in wenig rauchender Salzsäure gelöst, erstarrte beim Stehen in Eis zu einem Kristallbrei, der abgenutscht, mit rauchender Salzsäure gewaschen und neben Ätzkali im Vakuumexsikkator getrocknet wurde. Dieser quantitativ erhaltene Körper ist das Chlorhydrat der 4-Acetylamino-1-phenol-2-buttersäure, Schmp. 138—140° u. Zers., leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Äther, Benzol, Chloroform, leichter in Aceton. Die Substanz wurde in Bicarbonatlösung gelöst und mit verdünnter Salzsäure vorsichtig gefällt, wobei 4-Acetamino-1-phenol-2-buttersäure, Schmp. 161—163°, ausfiel.

0,0663 g brauchten 2,80 ccm n/10 NaOH.
Ber. f. $C_{12}H_{15}O_4N$ Mol: 237; gef. 236,8.

Der Umstand, daß diese Titration ein genaues Ergebnis zeitigte, während Titrationen, bei denen das Chlorhydrat als Einwage diente (s. u.), zu wenig Natronlauge verbrauchten, zeigt, daß das Chlorhydrat zur Salzsäureabspaltung neigt.

4-Acetylamino-1-phenol-2-buttersäure: 0,84 g 4-Amino-1-phenol-2-buttersäure wurden in 1,47 ccm 4n-Salzsäure gelöst und mit 0,57 g Essigsäureanhydrid und 1,47 ccm 4n-Natriumacetatlösung versetzt. Nach einigem Schütteln und Stehenlassen über Nacht wurde das bei Zimmertemperatur Ausgeschiedene abgenutscht, mit verdünnter Salzsäure und mit Wasser nachgewaschen und getrocknet; Ausbeute: 1 g 4-Acetylamino-1-phenol-2-buttersäure, Schmp. 161—163°, d. s. 98% der Theorie. Der Mischschmelzpunkt mit der aus dem Acetylaminophenolbutyrolakton gewonnenen 4-Amino-1-phenol-2-buttersäure (s. o.) lag bei 161—163°; beide Säuren sind also identisch.

0,1767 g brauchten 7,48 ccm n/10 NaOH.
Ber. f. $C_{12}H_{15}O_4N$ Mol: 237; gef. 236,2.

In Alkoholen löst sich die Acetylaminophenolbuttersäure ziemlich leicht, in verdünnter Salzsäure wenig, leicht jedoch in rauchender Salzsäure:

0,7 g 4-Acetylamino-1-phenol-2-buttersäure wurden in wenig rauchender Salzsäure gelöst; nach kurzem Reiben schieden sich weiße Kristalle aus, welche abgenutscht, mit konzentrierter Salzsäure gewaschen und im Exsikkator neben Ätzkali getrocknet wurden. Ausbeute: 0,78 g Chlorhydrat, d. s. 97,5% der Theorie; Schmp. 138—140° (u. Zers.). Der Mischschmelzpunkt mit dem aus dem Lakton hergestellten Chlorhydrat (s. S. 44) war gleichfalls 139 bis 141°. Beide Verbindungen sind also identisch.

0,1135 g brauchten 8,19 ccm n/10 NaOH.
Ber. f. $C_{12}H_{16}O_4NCl$ (Mol — 273,5) NaOH: 29,36%.
Gef. NaOH: 28,90%.

Es wurde also etwas zu wenig Natronlauge verbraucht (vergl. S. 44/45).

Dieses Chlorhydrat gab beim Versetzen mit der zur Bindung der HCl notwendigen Menge n/10 NaOH wieder die 4-Acetylamino-1-phenol-2-buttersäure, Schmp. 161—163°.

Bei einer Fällung der Acetonlösung des Chlorhydrates mit der auf HCl berechneten Menge Natriummethylat entsteht zwar auch hauptsächlich die 4-Acetamino-1-phenol-2-buttersäure, Schmp. 161 bis 163°, daneben aber eine in Äther schwer lösliche Substanz, Schmp. 187—189° (aus 1 g Chlorhydrat 0,34 g), die nicht näher untersucht wurde.

Jedenfalls zeigen diese Versuche, daß die 4-Acetamino-1-phenol-2-buttersäure befähigt ist, ein Chlorhydrat zu bilden (s. theor. Teil), und daß dasselbe Chlorhydrat sich auch aus 4-Acetaminophenol-butyrolakton mit Salzsäure bildet.

d) p-Chinonbuttersäure (Formel *28*).

2 g 4-Amino-1-phenol-2-buttersäure (10 MM) wurden in 24 ccm 25-gewichtsprozentiger Schwefelsäure gelöst. 1,47 g Kaliumbichromat (1½ Atomen O entsprechend) wurden in möglichst wenig Wasser gelöst und diese Chromatlösung so langsam zur eisgekühlten schwefelsauren Lösung hinzugetropft, daß die Reaktionstemperatur + 6° nicht überstieg. Nachdem das Reaktionsprodukt in Eispackung über Nacht gestanden hatte, wurde die dunkelviolette Lösung von ausgeschiedenen gelbbraunen Kristallen abgenutscht und diese mit Wasser gewaschen, Ausbeute: 1,54 g. Das Filtrat wurde mehrfach ausgeäthert, die ätherische Lösung nochmals mit Bichromat-Schwefelsäurelösung geschüttelt, abgetrennt und über Natriumsulfat getrocknet; der kristallisierte Ätherrückstand betrug 0,23 g, so daß insgesamt 1,77 g = 88,5% der Theorie p-Chinonbuttersäure gewonnen wurden. Die aus Alkohol oder aus Benzol umkristallisierte p-Chinonbuttersäure besteht aus goldgelben blättrigen Kristallen, Schmp. 106—108°. Bei Anwendung von zuviel Schwefelsäure bleibt mehr Chinonbuttersäure gelöst und muß ausgeäthert werden.

Die p-Chinonbuttersäure ist in Wasser nur mäßig unter Gelbfärbung löslich, kaltes Benzol löst wenig, siedendes Benzol im Verhältnis 3:10. Die p-Chinonbuttersäure läßt sich als Säure mit Natronlauge, als Chinon mit Jodkalium-Thiosulfat titrieren:

I. 0,1403 g brauchten 7,36 ccm n/10 NaOH.
Ber. f. $C_{10}H_{10}O_4$ NaOH: 20,62%; gef. 20,95%.

II. 0,1303 g p-Chinonbuttersäure, in Alkohol gelöst, mit KJ versetzt und mit Salzsäure angesäuert, brauchten 13,20 ccm n/10 Thiosulfatlösung.
Ber. f. $C_{10}H_{10}O_4$ H-Verbrauch: 1,03%; gef. 1,01%.

III. 0,1210 g p-Chinonbuttersäure gaben 0,2731 g CO_2 und 0,0579 g H_2O.
Ber. f. $C_{10}H_{10}O_4$ C: 61,86%; H: 5,15%.
Gef. C: 61,57%; H: 5,29%.

Wird bei der Darstellung der Chinonbuttersäure (s. o.) mit einer für die Chinonbildung unzureichenden Menge Kaliumbichromat gearbeitet, so wurde statt der Chinonbuttersäure eine fast schwarze kristallisierte Substanz, Schmp. 103—105°, erhalten. Die ausge-

sprochen tiefe Färbung der Substanz ließ vermuten, daß als Zwischenprodukt Chinhydronbuttersäure entstanden war, welche Annahme dadurch bestätigt erscheint, daß ein Teil des schwarzen Kristallpulvers sich mit Chromsäure zur Chinonbuttersäure oxydieren ließ, während der Rest der vermutlichen Chinhydronbuttersäure sich mittels schwefliger Säure (wenn auch nicht in genügender Ausbeute) zur Hydrochinonbuttersäure (s. u.) reduzieren ließ, welche durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt als solche erwiesen wurde. Die vermutliche Chinhydronsäureverbindung ist in Äther sowie in Wasser nur wenig löslich. Intermediär erscheint ein ebenso dunkel gefärbter Kristallkörper auch bei der Reduktion der Chinonbuttersäure zur Hydrochinonbuttersäure.

e) Hydrochinonbuttersäure (Formel *29*).

1,96 g (rd. 10 MM) Chinonbuttersäure wurden in 70 ccm ausgekochten Wassers suspendiert und bei etwa 40° Schwefeldioxyd ½ Stunde hindurch eingeleitet. Der zunächst noch ungelöste Rückstand färbt sich nach und nach schwarz (vermutlich Chinhydronbuttersäure s. o.). Die schwarze Substanz löst sich dann bei weiterem Einleiten von Schwefeldioxyd vollkommen auf und die Reaktionsflüssigkeit wird hellgelb. Die wäßrige Lösung wurde bei 50° im Vakuum eingeengt; hierbei kristallisierte die Hydrochinonbuttersäure schon im Kolben in Form von Nadeln aus, wurde aus diesem mittels konzentrierter Salzsäure herausgespült, abgenutscht und im Exsikkator neben Ätzkali getrocknet. Die Ausbeute betrug 1,32 g (rd. 67% der Theorie), Schmp. 124—126°.

Die Hydrochinonbuttersäure ist in Wasser, Äthanol sowie in Aceton gut, in Chloroform, Ligroin, Petroläther, Benzol, Äther und Tetrachlorkohlenstoff schwer löslich. Essigester und Schwefelkohlenstoff lösen mäßig. Zum Reinigen des Rohproduktes empfiehlt es sich, die Substanz mit Chloroform zu digerieren. Beim Erhitzen der Hydrochinonbuttersäure unter Vakuum auf etwa 140 bis 180° sublimieren farblose Kristallnadeln, welche in Bicarbonat unlöslich sind, also aus Lakton bestehen dürften.

0,2696 g Hydrochinonbuttersäure brauchten 13,85 ccm n/10 NaOH.
Ber. f. $C_{10}H_{12}O_4$ Mol: 196; NaOH: 20,41%.
Gef. Mol: 194,7; NaOH: 20,55%.

0,1435 g Hydrochinonbuttersäure gaben 0,3216 g CO_2 und 0,0798 g H_2O.
Ber. f. $C_{10}H_{12}O_4$ C: 61,22%; H: 6,12%.
Gef. C: 61,11%; H: 6,20%.

IV. Abbau-Reaktionen.

a) Hydrazid und Azid der 2-Tetralol-3, γ-buttersäure (Formeln *30* und *31*).

1) 0,6 g 2, 3-Tetralolbuttersäuremethylester (aus 1-Okthracenon mit Persulfat-Schwefelsäure und Methanol gewonnen, Fp. 91 bis 92°) wurden in 2,5 ccm Methanol gelöst und mit 0,2 g Hydrazinhydrat 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Ausbeute an dem als Kristallpulver gewonnenen 2-Tetralol-3-buttersäurehydrazid 0,55 g (91,6% der Theorie), Schmp. 176—177° (nach Umkristallisieren aus Methanol).

0,1886 g gaben 18,35 ccm N_2 bei 19° und 757,8 mm.
Ber. f. $C_{14}H_{20}O_2N_2$ N_2: 11,29%; gef. 11,29%.

2) 0,1 g o-Tetralolbuttersäurehydrazid wurden in 0,3 ccm 2n-Salzsäure gelöst. In die stark gekühlte Lösung wurden 0,12 ccm Natriumnitritlösung (theoretische Menge) unter dauerndem Digerieren eingetropft, die entstehende Kristallfällung abgenutscht, mit Wasser gewaschen und getrocknet; Ausbeute an 2-Tetralol-3-buttersäureazid: quantitativ. Die Azidkristalle sind hellgelb, Schmp. 75—76° (u. Zers.).

0,3525 g rohes Azid gaben, in 3 ccm Äthanol gelöst und auf dem Wasserbade erwärmt, 32,6 ccm N_2 bei 20° und 754,8 mm.
Ber. f. 1 Mol N_2 von $C_{14}H_{17}O_2N_3$ N_2: 10,80%; gef. 10,41%.

Auf eine nähere Untersuchung der Abbauprodukte des Azides wurde verzichtet, da es sich hier nur um einen Orientierungsversuch handelte.

b) Azid der o-Phenolbuttersäure und dessen Abbau in indifferentem Lösungsmittel (Formeln *32—34*).

1) 3,88 g (20 MM) o-Phenolbuttersäurehydrazid (Formel *11*) wurden in 10 ccm 2n-Salzsäure gelöst und 1,4 g Natriumnitrit, in 4 ccm Wasser gelöst, in die mit Eis-Kochsalz gekühlte Hydrazidlösung unter stetem Rühren langsam eingetropft, wobei darauf zu achten ist, daß die Ausscheidung dauernd kristallinisch bleibt. Das ausgeschiedene o-Phenolbuttersäureazid wird abgenutscht, mit Wasser, in dem es sich wenig löst, ausgewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet, Ausbeute 3,97 g (96,8% der Theorie), gelbliches Kristallpulver, Schmp. 40—41° unter Zersetzung. Das Azid ist nur wenige Tage haltbar und geht dann unter Blasenbildung in eine ölige Substanz über.

Ein Versuch, das Azid durch Lösen mit eisgekühlter verdünnter Natronlauge und Ausfällen mit Salzsäure zu reinigen, ergab eine weiße Substanz, Schmp. 53—57°, die als wasserhaltige o-Phenolbuttersäure erwiesen wurde; es war also schon bei Eiskühlung Verseifung eingetreten. Das Azid löst sich in Äther nur mäßig und ist daraus nur als leicht Stickstoff abspaltendes Öl zurückzuerhalten. In Aceton sowie in Essigester, Benzol, Toluol ist das Azid leicht löslich.

0,2978 g, in 3 ccm Äthanol gelöst und auf dem Wasserbad erwärmt, gaben 36,67 ccm N_2 bei 17° und 762,6 mm.
Ber. f. $C_{10}H_{11}O_2N_3$ (Mol = 205) N_2: 13,65%; gef. 14,23%.

0,5203 g rohes Azid, in 6 ccm 50%iger Essigsäure bis zum siedenden Wasserbade erhitzt, spaltete Kohlensäure ab entsprechend 0,4903 g $BaCO_3$, oder 0,1093 g CO_2 (ber. 0,1117 g), d. s. 97,85% der Theorie an CO_2.

2) Aus 0,97 g (5 MM) o-Phenolbuttersäurehydrazid dargestelltes Azid wurden mit 2 ccm Essigester gelöst und durch Erwärmen der Lösung der Stickstoff abgespalten. Nach dem Entfernen des Essigesters hinterblieben 0,8 g Öl, welches nach 2tägigem Stehen im Exsikkator syrupös wurde. Dieses vermutliche o-Phenol-γ-propylisocyanat ging beim Digerieren mit 2n-Natronlauge in eine gelbe amorphe Substanz über, welche abgenutscht, gut ausgewaschen und getrocknet wurde, Ausbeute 0,60 g, welche in Äther schwer löslich waren. 0,5 g des gelben Pulvers, das wegen seiner Natronlauge-Unlöslichkeit als cyclisches o-Phenol-γ-propylaminurethan anzusprechen ist, wurden in 4—5 ccm Eisessig gelöst und mit 4 ccm rauchender Salzsäure versetzt, wobei etwas Trübung auftrat. Dieses Gemisch wurde im Bombenrohr längere Zeit auf ca. 140° erhitzt und dann durch Einengen von Eisessig und Salzsäure befreit. Der dunkle ölige Rückstand löste sich jetzt ohne jede Trübung in Wasser; er wurde mit etwas Salzsäure versetzt und zur Reinigung mit Tierkohle ausgekocht. Nach dem Einengen hinterblieben 0,44 g an rohem Chlorhydrat des o-Phenol-γ-propylamins. Aus dem Rohprodukt ließ sich durch Behandeln mit Aceton, Dekantieren und Einengen sowie auch durch Digerieren mit trockenem Äther ziemlich reines, schwach rötlich gefärbtes Chlorhydrat gewinnen.

0,1864 g hiervon brauchten 10,35 ccm n/10 $AgNO_3$.
Ber. f. $C_9H_{13}ON \cdot HCl$ HCl: 19,47%; gef. 20,27%.

Das Filtrat der Analysensubstanz wurde eingeengt und das nun vorliegende Aminnitrat mit 0,11 ccm Essigsäureanhydrid und 0,5 ccm Natriumacetat acetyliert. Das so gewonnene rohe o-Phenol-

γ-propyl-acetamid zeigte den Schmp. 95—96°, welcher mit dem des o-Phenol-γ-propyl-acetamids (s. u.) genau übereinstimmte: es war bei der beschriebenen Umsetzung also o-Phenol-γ-propyl-aminchlorhydrat entstanden.

c) Azid der o-Methoxyphenylbuttersäure und dessen Abbau (Formel *35*).

0,49 g (2 MM) des Chlorhydrates vom o-Methoxyphenylbuttersäurehydrazid (s. w. o.) wurden in 2,5 ccm Wasser gelöst und eine wäßrige Lösung von 0,15 g Natriumnitrit (2 MM) unter starker Kühlung langsam hinzugetropft. Das sich bildende ölige Azid wurde mit Benzol aus dem Reaktionsgemisch extrahiert, die im Vakuum nahezu eingeengte Benzollösung mit 1,5 ccm einer 90%igen Essigsäure versetzt und durch Erwärmen das Azid zersetzt. Nach beendeter Gasabspaltung wurde die überschüssige Essigsäure entfernt und der Rückstand mit 1 ccm 2n-Salzsäure aufgenommen; da eine Probe bei Wasserzusatz sich trübte, wurde die Lösung zwecks Zersetzung etwa mitentstandener, in der Aminogruppe acetylierter Verbindung mit konzentrierter Salzsäure aufgekocht und solange ausgeäthert, bis sie bei Wasserzusatz klar blieb.

Nach dem Einengen hinterblieben 0,19 g (47,1% der Theorie) rohes o-Methoxyphenyl-γ-propylaminchlorhydrat, nach Umkristallisieren aus Aceton rein farblose Kristalle, Schmp. 154—155°. Auch durch Digerieren mit Äther läßt das Chlorhydrat sich reinigen. Aus dem Ätherauszuge, welcher noch 24,5% der Einwage an Öl enthält, ließen sich noch ein in Natriumcarbonat löslicher und mit Salzsäure fällbarer sowie ein gegen Salzsäure und Natronlauge indifferenter Bestandteil isolieren.

o-Methoxyphenyl-γ-propylaminchlorhydrat ist in Benzol, Aceton, Tetrachlorkohlenstoff schwer, in Äther unlöslich, Chloroform löst mäßig, Äthanol leicht.

0,1033 g brauchten 5,15 ccm n/10 $AgNO_3$.

Ber. f. $C_{10}H_{15}ON \cdot HCl$ Mol: 201,5; Cl: 17,62%.
Gef. Mol: 200,6; Cl: 17,72%.

d) o-Phenol-γ-propylamin aus o-Phenolbuttersäureazid in Essigsäure (Formel *34*).

3,97 g o-Phenolbuttersäureazid wurden in 29 ccm 85%iger Essigsäure gelöst. Beim Erwärmen auf 65° Wasserbadtemperatur setzt zunächst lebhafte Abspaltung von N_2 und später von CO_2 ein, nach deren Beendigung die Essigsäure abdestilliert, der Rückstand mit

Wasser aufgenommen und dieses wieder abdestilliert wurde: 4,26 g kristallisierendes o-Phenol-γ-propylaminacetat (Theorie 4,22 g). Dieser Rückstand wurde mit 12 ccm 2n-Salzsäure und etwas Wasser aufgekocht. Da sich beim Abkühlen und Verdünnen mit Wasser Trübungen zeigten, wurde filtriert. Nach dem Einengen hinterblieben 3,09 g in Wasser ohne Trübung lösliches o-Phenol-γ-propylaminchlorhydrat, d. s. 82,4% der Theorie.

0,2110 g rohes Chlorhydrat brauchten bei der Titration nach Volhard 10,00 ccm n/10 $AgNO_3$.

Ber. f. $C_9H_{13}ON \cdot HCl$ HCl: 19,47%; gef. 17,3%.

Dieses Chlorhydrat war also noch unrein, wahrscheinlich etwas wasserhaltig. 2,88 g Roh-Chlorhydrat wurden in 25,21 ccm n/10 Salzsäure gelöst, mit Chloroform versetzt, das o-Phenol-γ-propylamin durch portionsweisen Zusatz der dem Überschuß an Salzsäure und dem Titrationsergebnis genau entsprechenden Menge n-Natronlauge freigemacht und 3- bis 4mal mit Chloroform extrahiert. Die braune Chloroformlösung wurde über Natriumsulfat getrocknet und eingeengt: 2,33 g rohes o-Phenol-γ-propylamin als dunkelbraunes Öl, welches von selbst kristallisierte (77,1% der Theorie, auf die Hydrazideinwage bezogen).

Dieses Rohamin wurde durch Umkristallisieren aus Essigester, oder durch Aufkochen mit Ligroin und Dekantieren gereinigt, was jedoch mit Verlusten verknüpft ist. Das reine Amin löst sich leicht und klar in 2n-Salzsäure; es bildet kaum noch gefärbte Kristallprismen, Schmp. 101—102°. Das o-Phenol-γ-propylamin löst sich leicht in Alkoholen, Aceton, Chloroform und warmem Essigester, schwer in Äther, Benzol, Petroläther und Ligroin. In Wasser ist es in der Kälte schwer, in der Wärme leichter löslich; leicht lösen Natronlauge und Salzsäure. Aus den salzsauren Lösungen kristallisiert das Chlorhydrat erst bei weitgehendem Einengen.

0,1576 g o-Phenol-γ-propylamin gaben 12,34 ccm N_2 bei 14° und 751,7 mm.

Ber. f. $C_9H_{13}ON$ N_2: 9,27%; gef. 9,20%.

Platin-Doppelsalz: Eine Probe des durch Einengen der essigsauren Aminlösung gewonnenen rohen Aminacetates wurde mit 3%iger Platinchlorwasserstoffsäure versetzt, wobei ein Platindoppelsalz von der Zusammensetzung:

$$(OH\text{-}C_6H_4\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}NH_3)_2PtCl_6$$

ausfiel.

0,1028 g dieses Doppelsalzes gaben (0,0278 g) 27,04% Pt;
ber. (0,0282 g) 27,41% Pt.

Bei der Verarbeitung größerer Mengen wurde auf die Isolierung des freien o-Phenol-γ-propylamins verzichtet und meist mit dem Chlorhydrat oder der Acetylverbindung (s. w. u.) gearbeitet.

o-Phenol-γ-propylaminacetat: Das aus 11,64 g Hydrazid dargestellte Azid wurde in 160 ccm ca. 50%iger Essigsäure gelöst und unter Kontrolle der vollständigen Stickstoffabspaltung (die Kohlensäure wurde in einem zwischengelegten Natronkalkrohr festgehalten) auf dem Wasserbade zum Amin umgesetzt, völlig eingeengt, mit Wasser aufgenommen, von geringen Mengen Nebenprodukten abfiltriert und erneut eingeengt, wobei zuletzt das Aminacetat auskristallisiert, Ausbeute 96,8% der Theorie an Rohprodukt (auf die Hydrazideinwage bezogen). Dieses Aminacetat wurde auch, wie weiter unten beschrieben, für die Acetylierung verwendet.

o-Phenol-γ-propylaminchlorhydrat: Zwecks Isolierung des Chlorhydrates jedoch wird das Filtrat mit wenig mehr als der theoretischen Menge an 2n-Salzsäure versetzt und eingeengt, wobei das Chlorhydrat auskristallisiert, Ausbeute: 87,7% der Theorie. Das o-Phenol-γ-propylaminchlorhydrat ist in Wasser und in Aceton leicht, in Methanol mäßig, in Chloroform oder Äther schwer löslich. Es läßt sich mit sehr geringen Verlusten durch Digerieren mit viel trockenem Äther reinigen, kann aber leichter durch Umkristallisieren aus Amylalkohol, evtl. mit einigen Tropfen Äther zur wieder abgekühlten Lösung, gereinigt werden, wobei ca. 80% an reinem Produkt erhalten wurden. Das rein weiße Chlorhydrat schmilzt bei 120—121° (bis 240° keine Zersetzung).

0,1494 g Chlorhydrat brauchten 7,97 ccm n/10 $AgNO_3$.
Ber. f. $C_9H_{13}ON \cdot HCl$ Mol: 187,5; gef. 187,45.

e) Umwandlungen des o-Phenol-γ-propylamins.

α) o-Phenol-γ-propylacetamid (Formel *36*).

1) 0,94 g (5 MM) o-Phenol-γ-propylaminchlorhydrat wurden in 1 ccm Wasser gelöst, mit 2,5 ccm 2n-Natriumacetatlösung (5 MM) und 0,51 ccm Essigsäureanhydrid (5 MM) versetzt; nach kurzem Digerieren fielen rd. 0,4 g Acetylverbindung in farblosen Kristallen aus. Beim Einengen der Mutterlauge wurde eine ölige Fällung erhalten, welche, in Natronlauge gelöst und mit Kohlensäure gefällt, noch 0,39 g o-Phenol-γ-propylacetamid ergab. Insgesamt wurden also 0,79 g (82% der Theorie) o-Phenol-γ-propylacetamid erhalten.

2) 2,11 g (10 MM) rohes o-Phenolpropylaminacetat (s. w. o.) wurden mit Wasser zu dem 3fachen Volumen gelöst, mit 1,5 ccm Essigsäureanhydrid geschüttelt und die entstandene Fällung abge-

nutscht. Das Filtrat, eingeengt, mit Wasser aufgenommen und digeriert, ergab eine weitere Fällung an o-Phenol-γ-propylacetamid, welches also in der Essigsäure löslich ist; beide Fällungen betrugen zusammen 77,1% des theoretisch zu erwartenden o-Phenol-γ-propylacetamids. Bei einer anderen Darstellung wurden 91,2% o-Phenol-γ-propylacetamid (auf die ursprünglich angewendete Hydrazidmenge bezogen) gewonnen, welches allerdings noch nicht ganz rein war.

Das o-Phenol-γ-propylacetamid löst sich schwer in Benzol und Äther, leicht in Aceton, Äthanol, mäßig in Essigsäure. Die aus Chloroform unter Zusatz von wenig Äther umkristallisierte Verbindung schmilzt bei 95—96° und bleibt bis 240° unverändert. Bei der Umfällung des o-Phenol-γ-propylacetamids aus Natronlauge mittels Kohlensäure treten leicht Färbungen der Substanz auf, welche aber bei Zusatz von ganz wenig Hydrosulfit verschwinden.

0,1968 g gaben nach Verseifen mit 10%iger Lauge 10,20 ccm n/10 Essigsäure.
Ber. f. $C_{11}H_{15}O_2N$ CH_3CO: 22,28%; gef. 22,29%.

β) 4-Amino-1-phenol-2,γ-propylacetamid (Formeln *36a* und *37*). 0,96 g (5 MM) o-Phenol-γ-propylacetamid wurden mit 2,5 ccm 2n-Natronlauge (molare Menge) bei Eiskühlung zu einer klaren Lösung gelöst. 0,92 g frisch hergestellter Diazosulfanilsäure (5 MM) wurden als Pulver in die obige Lösung eingetragen und diese mit ca. 5 ccm Wasser versetzt. Unter Dunkelrotfärbung des Gemisches entsteht beim Verreiben eine klare Lösung des Azokörpers. Zur Reduktion dieses Azokörpers wurden 2,5 g technisches Natriumhydrosulfit (theoretisch wären für 100%iges Hydrosulfit 1,7 g erforderlich) in die Lösung eingetragen; gegen Ende der Reduktion wurde dann die Lösung etwas erwärmt, wobei Aufhellung auf gelb eintrat und das 4-Amino-1-phenol-2, γ-propylacetamid sich ausschied. Das Ausgeschiedene wurde abgenutscht, mit Wasser gewaschen und getrocknet, Ausbeute: 0,55 g. Das Filtrat wurde im Vakuum ganz eingeengt, mit Wasser aufgenommen und, um etwa noch durch Bisulfit in Lösung gehaltenes 4-Amino-1-phenol-2, γ-propylacetamid zu fällen, mit festem Natriumcarbonat bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Hierdurch schieden sich noch 0,18 g Substanz ab; insgesamt wurden an Rohprodukt gewonnen: 0,73 g (70% der Theorie), Prismen vom Schmp. 167—168° (nach Umkristallisieren aus Äthanol mit wenig Essigester).

Das 4-Amino-1-phenol-2, γ-propylacetamid läßt sich auch durch Lösen in verdünnter Salzsäure und Fällen mit festem Natrium-

carbonat reinigen, sowie durch Lösen in Natronlauge und Einleiten von Kohlensäure umfällen. Äther, Petroläther, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Benzol sowie Essigester lösen schwer, Aceton kalt wenig und warm mäßig; Wasser, Äthanol, Methanol sowie Amylalkohol lösen kalt wenig und warm gut.

0,2505 g 4-Amino-1-phenol-2, γ-propylacetamid gaben nach Verseifen mit 10%iger Lauge 12,07 ccm n/10 Essigsäure.
Ber. f. $C_{11}H_{16}O_2N_2$ CH_3CO: 20,67%; gef. 20,72%.

Reaktionen, bei denen statt der Diazosulfanilsäure Benzoldiazoniumlösung zum Diazotieren verwendet worden war, ergaben eine etwas geringere Ausbeute an 4-Amino-1-phenol-2, γ-propylacetamid und erforderten größere Mengen Hydrosulfit zum Reduzieren.

γ) Chinon-γ-propylacetamid (Formel *38*). 0,42 g (2 MM) 4-Amino-1-phenol-2, γ-propylacetamid wurden in 1,55 ccm einer 25-gewichtsprozentigen Schwefelsäure bei guter Kühlung gelöst, wobei die Lösung sich dunkel färbte. 0,30 g Natriumbichromat (1,5 MA Sauerstoff entsprechend), in wenig Wasser gelöst, wurden unter Kühlung in obige Lösung eingetragen, das Reaktionsgemisch nach 20stündigem Stehen, ohne von den Abscheidungen abzunutschen, mit Chloroform ausgezogen und diese Lösung über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Einengen der Chloroformlösung hinterblieben 0,32 g (78% der Theorie) Chinon-γ-propylacetamid, strahlige Büschel hellgelber, prismatischer Kristalle, Schmp. 104—105° (nach Umkristallisieren aus Benzol).

Das Chinon-γ-propylacetamid löst sich leicht in Äthanol, Aceton, nur mäßig in Äther, Wasser und schwer in kaltem Tetrachlorkohlenstoff und in Petroläther.

Es läßt sich als Chinonverbindung mit Jodkalium-Thiosulfat titrieren:

0,0979 g (in Alkohol mit KJ und HCl) brauchten 9,41 ccm n/10 Thiosulfat.
Ber. f. $C_{11}H_{13}O_3N$ H-Verbrauch: 0,96%; gef. 0,96%.

δ) Hydrochinon-γ-propylamin (Formeln *40* und *41*). 1 g (rd. 5 MM) Chinon-γ-propylacetamid wurden in 35 ccm ausgekochtem Wasser gelöst und bei 60° SO_2 eingeleitet, wobei sich die Lösung zunächst etwas dunkler färbte, dann aber hellgelb wurde. Nach 30 Minuten wurde sie auf ca. 1—2 ccm eingeengt, mit festem Natriumcarbonat lakmusalkalisch gemacht und zur Trockene gebracht. Das hinterbleibende ölige Hydrochinon-γ-propylacetamid

bzw. Hydrochinon-γ-propylamin wurde von anorganischen Salzen durch Extraktion mit Aceton befreit. Die eingeengte Acetonlösung hinterließ 1 g klares gelbbraunes Öl, welches weder durch Behandeln mit Salzsäure als Chlorhydrat noch durch Acetylieren als Di- oder Triacetylderivat zu verfestigen war. Es war löslich in Äthanol, Essigsäureanhydrid (unter Gelbfärbung), mäßig löslich in Aceton und in Wasser, uniöslich in Äther, Petroläther, Benzol und Chloroform.

Zur Charakterisierung dieses Produktes wurden 0,7 g desselben in 5 ccm Wasser gelöst, mit einer benzolischen Lösung von 2,75 g p-Nitrobenzoylchlorid (ca. 25% Überschuß, auf Amin bezogen) versetzt, ½ Stunde digeriert und 25 Minuten auf ca. 60° erwärmt, wobei die Lösung mit Natriumcarbonatlösung immer lakmusalkalisch gehalten wurde. Das Ausgeschiedene ergab, abgenutscht und mit Wasser gewaschen, 2,2 g weißes Pulver vom Schmp. 143 bis 151°. Beim Umkristallisieren aus Ameisensäure wurde eine in Ameisensäure schwerer lösliche Substanz und eine darin leichter lösliche kleinkristalline Substanz isoliert. Die schwerer lösliche Substanz erwies sich als p-Nitrobenzoesäure, Schmp. 236—238°; es war also offenbar nicht ausreichend mit Alkali gewaschen worden, um alle durch Verseifung des Chlorides entstandene Säure zu entfernen. — Die in Ameisensäure leichter lösliche Substanz, Schmp. 176—178° u. Zers., ist Tri-p-Nitrobenzoyl-hydrochinon-γ-propylamin, $(NO_2\text{-}C_6H_4\text{-}CO\text{-}O)_2C_6H_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}NH\text{-}CO\text{-}C_6H_4\text{-}NO_2$, wie aus der Titration mit Titantrichlorid hervorgeht:

0,0599 g brauchten $TiCl_3$ entsprechend 0,0939 g Eisen.
Ber. f. $C_{30}H_{22}O_{11}N_4$ NO_2: 22,3%; gef. 21,54%.

Demnach hatte beim Einengen der Reduktionsflüssigkeit von Chinon-γ-propylacetamid mit schwefliger Säure auch eine Verseifung der Amidgruppe stattgefunden und es war Hydrochinon-γ-propylamin, $(OH)_2C_6H_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}NH_2$, entstanden, das bei der Nitrobenzoylierung d r e i Nitrobenzoylreste aufgenommen hatte; denn das gleichfalls noch in Frage kommende Di-p-Nitrobenzoylhydrochinon-γ-propylacetamid, $(NO_2\text{-}C_6H_4\text{-}CO\text{-}O)_2\text{-}C_6H_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}NH\text{-}COCH_3$, verlangt nur 18,14% NO_2.

Das Tri-p-Nitrobenzoyl-hydrochinon-γ-propylamin ist wenig löslich in Äthanol, Toluol, Äther, Petroläther, Tetrachlorkohlenstoff und Wasser; Essigester und Benzol lösen mäßig, Eisessig und Ameisensäure eignen sich besonders zum Umkristallisieren.

Zusammenfassung der Hauptergebnisse der Arbeit.

1. 5-Tetralon (1) wird in Methanollösung durch Persulfat-Schwefelsäure zu ortho-Phenol-γ-buttersäuremethylester (2) aufgespalten.

2. ortho-Phenolbuttersäure (3) wird durch Destillation in ortho-Phenolbutyrolakton (4), ein ε-Lakton, verwandelt; aus o-Phenolbuttersäureester (oder Lakton) wird das Amid (5), Hydrazid (6) und Azid (7) der Säure, durch Umformung der Phenolgruppe werden o-Methoxy- und o-Benzoxyphenylbuttersäure usw. (8, 9, 10, 11, 12) erhalten.

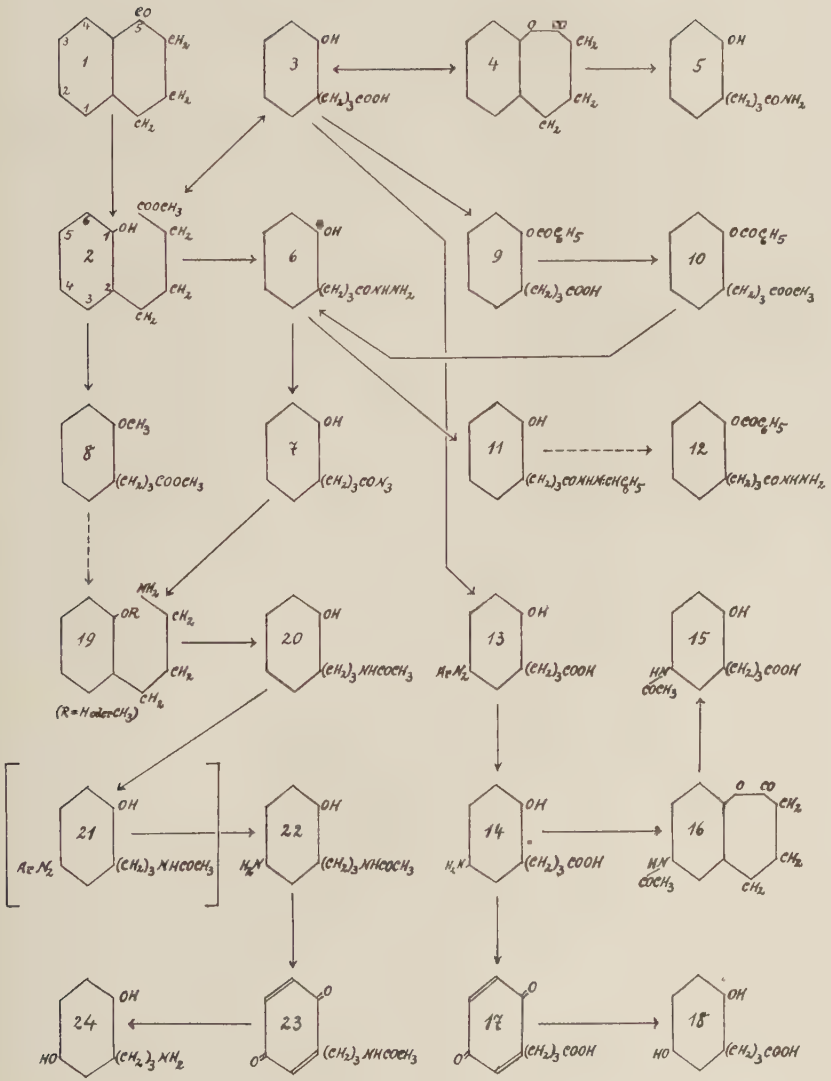
3. o-Phenolbuttersäure (bzw. ihr Lakton) wird im aromatischen Kern leicht nitriert und sulfuriert; sie kuppelt mit Diazolösungen zu Azofarbstoffen (13).

4. 4-Azobenzol-1-phenol-2, γ-buttersäure (13) liefert durch Azospaltung glatt 4-Amino-1-phenol-2-buttersäure (14) (guter photographischer Entwickler). Diese Säure gibt mit Essigsäureanhydrid 4-Acetamino-1-phenol-2-buttersäure (15) oder deren leicht spaltbares Lakton (16), Körper, die unerwartet mit Salzsäure beständige Salze liefern.

5. 4-Amino-1-phenol-2-buttersäure gibt durch Oxydation leicht Chinon-γ-buttersäure (17) und weiter Hydrochinon-γ-buttersäure (18), Stoffe, die vielleicht auch aus Tetralin im Tierkörper entstehen und die Dunkelfärbung des „Tetralinharns" verursachen (vgl. Bildung von Chinon- und Hydrochinonessigsäure bei Alkaptonurie).

6. o-Phenolbuttersäureazid (7) wird durch Erwärmen in Essigsäure glatt in o-Phenol-γ-propylamin (19), ebenso o-Methoxyphenylbuttersäureester (8) über das Hydrazid und Azid in o-Methoxyphenyl-γ-propylamin (19) umgewandelt; o-Phenol-γ-propylacetamid (20) kuppelt mit Diazokörpern zu Azofarbstoffen (21), aus denen durch Azospaltung 4-Amino-1-phenol-2, γ-propylacetamid (22) erhalten wird. Oxydation des letzteren führt zu Chinon-γ-propylacetamid (23), welches bei Reduktion in Hydrochinon-γ-propylamin (24) (als Tri-nitrobenzoylderivat isoliert) übergeht.

Reaktionsschema.



Die vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Institut der Tierärztlichen Hochschule zu Berlin ausgeführt. Ich möchte mir gestatten, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. G. Schroeter, sowohl für die freundliche Überlassung des Themas als auch für die mir jederzeit zuteil gewordene fördernde und tatkräftige Unterstützung meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Willy Pragst, geboren am 3. Mai 1897 in Berlin-Lichtenberg, besuchte bis zum Einjährigenexamen die 4. und 10. Städtische Realschule, trat dann im Februar 1915 als mittlerer Telegraphenbeamter in den Dienst der Deutschen Reichspost. In den Jahren 1917 und 1918 nahm ich in der Front am Kriege teil und legte am 5. März 1921 als Kriegsteilnehmer an der hiesigen Kirschner Oberrealschule die Reifeprüfung ab. Im April 1921 begann ich neben meiner dienstlichen Tätigkeit bei der Reichspost das Studium der Chemie an der hiesigen Friedrich-Wilhelms-Universität. Im Jahre 1923 heiratete ich. Im März 1926 legte ich am I. Chemischen Institut der Universität unter Herrn Professor Dr. W. Schlenk mein 1. Verbandsexamen und im Dezember 1928 am Chemischen Institut der Tierärztlichen Hochschule zu Berlin unter Herrn Professor Dr. G. Schroeter das 2. Verbandsexamen ab. Während des Studiums bestand ich im Oktober 1923 bei der Deutschen Reichspost mein Verwaltungsexamen und wurde im Jahre 1925 als Obertelegraphensekretär angestellt. Im Betriebe der Deutschen Reichspost wurde ich mit allen Angelegenheiten des mittleren technischen Telegraphendienstes vertraut und bin seit dem Bestehen der Bildtelegraphie im hiesigen Haupttelegraphenamt in diesem Dienstzweige beschäftigt. Seit Februar 1929 fertigte ich in meiner dienstfreien Zeit im Chemischen Institut der Tierärztlichen Hochschule meine Doktorarbeit an. Während der Zeit seit der Vorbereitung auf die Reifeprüfung bis zur Beendigung meiner Doktorarbeit leistete ich bei der Deutschen Reichspost meinen uneingeschränkten Dienst.

Meine Lehrer waren die Herren Professoren: Bodenstein, Dessoir, Gehrke, Großmann, Heller, Krause, Marcuse, Martens, Nernst, Paneth, Rosenheim, Rubens, Schlenk, Schroeter, Virchow.